ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

SIEBENUNDVIERZIGSTER BAND

MIT 125 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1904.

Inhalt des siebenundvierzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 26. Januar 1904.

Heft 2.

Ausgegeben am 9. Februar 1904.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 1. März 1904.

Referate.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 15. März 1904.

Referate.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 31. März 1904.

Referate.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 11. April 1904.

Referate.

Bücherschau.

Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon.

Von

Ernst Cohen und W. E. Ringer.

(Erste Mitteilung.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

Einleitung.

1. Seitdem Berzelius[1]) (1841) den Begriff der Allotropie in die Wissenschaft eingeführt hat, sind zahlreiche Fälle dieser Art bekannt geworden, wenige aber wurden eingehender studiert. Schlägt man die ältere Literatur über diesen Gegenstand nach, so fällt es auf, dass man sich des öftern damit begnügt hat, aus ziemlich oberflächlichen Beobachtungen Schlüsse auf das Vorhandensein einer Allotropie zu ziehen, welche bei tieferm Eindringen in den Sachverhalt kaum Stand halten dürften. Umgekehrt aber liegen in andern Fällen Beobachtungen vor, welche deutliche Hinweise auf Allotropie bilden und nur eines erweiterten Studiums bedürfen, um die betreffenden Erscheinungen mit Sicherheit in die Reihe dieser eigentümlichen Vorgänge unterbringen zu können[2]).

Infolge dieser Sachlage eröffnet sich hier für den Physikochemiker ein sehr aussichtsvolles Arbeitsfeld, indem er nicht nur hoffen darf, Neues aufzufinden, sondern, was nicht weniger wichtig erscheint, falsche Anschauungen zu beseitigen.

Besonders anziehend erschien uns in dieser Richtung ein eingehendes Studium des rätselhaften Körpers, welchem man den Namen „explosives Antimon" beigelegt hat.

Geschichtliches.

2. Nur wenige Forscher haben sich mit diesem Körper befasst. Gore[3]), der Entdecker desselben, teilte im Jahre 1855 folgendes über

[1]) Berzelius' Jahresbericht 1841, S. 13. — Lieb. Ann. **49**, 247 (1844).

[2]) Vergl. Daniel Berthelot, de l'Allotropie des corps simples. Paris 1894. — Maurice Meslans, États allotropiques des corps simples. Paris 1894. — Auch die Untersuchungen des einen von uns über das Zinn, Diese Zeitschr. **30**, 601 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900); **36**, 513 (1901).

[3]) Phil. Mag. (4) **9**, 73 (1855). — Phil. Trans. of the Roy. Soc. **148**, 185 (1858). 797 (1858); **152**, 323 (1862).

dessen Darstellung mit. „Zur Darstellung des amorphen (explosiven) Antimons nehme man eine kleine Zinksilberbatterie, welche eine Mischung von einem Teil Schwefelsäure und 20 Teilen Wasser enthält, und bereite eine gesättigte Lösung von drei bis vier Teilen Antimontrichlorid und einem Teil Brechweinstein[1]) (resp. eine solche von zwei Teilen Brechweinstein in drei Teilen Salzsäure). Die Silberplatte der Batterie verbindet man mit einem Stück käuflichen Antimons (bestem französischem Regulus), dessen Oberfläche die nämliche Grösse habe wie die Batterieplatte, und tauche das Antimon als Anode in die Flüssigkeit. Eine Platte aus blank poliertem Silber oder Kupfer, welche die halbe Oberfläche der Anode besitzt, benutze man als Kathode und verbinde dieselbe mit dem negativen Pole der Batterie. Man hängt die Kathode vertikal in den untern Teil der Flüssigkeit etwa einige „inches“ von der Anode entfernt und bedeckt den Verbindungsdraht zwecks Verhinderung eines Metallniederschlags in der Nähe der Oberfläche der Flüssigkeit auf denselben mit einem Kautschukschlauch, einer Glasröhre, resp. einer Firnisschicht.

Es bildet sich in dieser Weise sofort ein glänzender Niederschlag von amorphem Antimon; ist die Stromstärke ziemlich gross, so zeigt der Metallniederschlag nach etwa einer halben Stunde ein blätteriges Aussehen. Nach einiger Zeit verschwindet der blätterige Charakter, und es bildet sich ein fest zusammenhängender, glänzender Niederschlag, welcher hoch poliertem Stahl sehr ähnlich sieht.

Ist die Stromstärke zu gross, so ist der Niederschlag körnig und lose . . . .“ Auf die Eigenschaften des in dieser Weise hergestellten Körpers werden wir weiter unten zurückkommen; hier sei in grossen Zügen nur darauf hingewiesen, dass derselbe seinen Namen der Tatsache verdankt, dass wenn er mit irgend welchem harten Gegenstande leise angestossen oder gekratzt wird, eine Explosion eintritt, welche von grosser Wärmeentwicklung und dem Ausstossen weisser Nebel begleitet ist. Auch lokale Erhitzung führt die nämlichen Erscheinungen herbei. Meistens tritt vollständige Zertrümmerung ein, und die Teilchen werden umhergeschleudert.

Gore hat eine grosse Anzahl meist qualitativer Versuche angestellt, um die Natur des amorphen Antimons zu erforschen; wir werden weiter unten häufig Gelegenheit haben, auf seine Mitteilungen, welche wir im allgemeinen durchaus bestätigt fanden, zurückzukommen. Als allgemeines

---

[1]) Auch die gewöhnliche offizinelle Lösung des Antimonchlorürs, *liquor stibii chlorati*, lässt sich ohne weiteres verwenden.

Ergebnis lässt sich feststellen, dass er nicht nur aus antimontrichloridhaltigen Lösungen, sondern auch aus solchen, welche das Tribromid, resp. Trijodid enthielten, auf elektrolytischem Wege „amorphes Antimon" herstellte. Dasselbe enthielt seiner Angabe nach, stets eine gewisse Menge aller Bestandteile der von dem Strome durchflossenen Lösung. Während er dieselbe beim Chlorid auf etwa 6·3 % angibt, beträgt sie beim Bromid etwa 20 %, beim Jodid 22·2 %. Die Chloridlösung liefert den Körper mit der grössten Explosionswärme, sodann folgt die Bromidlösung, während das amorphe Antimon, welches mittels der Jodidlösung hergestellt wurde, eine nur sehr schwache Wärmetönung gibt.

3. Der Stand der Frage nach der Natur des untersuchten Körpers, sowie der beschriebenen Erscheinungen beim Abschluss der Goreschen Untersuchungen lässt sich am besten wiedergeben durch wörtliche Mitteilung von Gores Auffassung.

„A probably correct explanation of the formation and properties of these several metallic deposits is as follows: The electric current in passing decomposes the salts of antimony, setting free 1 equivalent of chlorine, bromine, or iodine, and 1/3 rd. of an equivalent of antimony for every single equivalent of zinc consumed. The antimony in the act of depositing, being in what is termed the „nascent" state, unites chemically, in a comparatively feeble or unstable manner, with the elements of the electrolyte, combining with them in an indefinite and somewhat variable proportion. The 1/3 rd. equivalent, or 40 parts of antimony, carry down from 2½ to 3 parts from the chloride solution, about 10 parts from the bromide liquid, and about 11 parts from the iodide solution, and thus occasion about 42·75 parts of deposit in the first liquid, about 50 parts in the second, and 50·5 parts in the third solution, for each equivalent of zinc consumed.

Another explanation, which has nearly an equal weight of evidence in its favour, is that the antimony is deposited in the „amorphous" state, and the chloride or other salt is enclosed mechanically in it during the process of deposition, and that the change consists in the assumption by the metal of the crystalline state, whereby it is converted into an inconceivable number of crystals of insensible size, and the imprisoned salt is set free."

An einer andern Stelle sagt er, teilweise im Widerspruch mit obigen Worten:

The substance formed in either of these solutions of antimony may be viewed as a feeble compound of metallic antimony with a salt of antimony: that it is not a purely mechanical mixture is rendered very

probable by the fact of its powder not reddening moistened litmus paper, especially in the case of that obtained from the bromide solution, which contains as much as 20 percent of saline and acid matter, whereas immediately after the gradual change has occurred it has the power of reddening litmus strongly, and the salt of antimony contained in it may be much more readily extracted by dilute hydrochloric acid; these facts also indicate that the change is, at least in part, a case of chemical decomposition, the substances remaining together after the decomposition in a state of mechanical mixture.

The compound deposited is evidently not a direct result of electrolysis, otherwise it would be deposited in the proportion of its electrochemical equivalent; nor is it a definite chemical compound, because there is no equivalent or atomic proportion between the quantity of metallic antimony and that of the salt with which it is combined, and because the proportions of these two ingredients are in each case somewhat variable.

The decomposition of these deposits, like that of peroxide of hydrogen, is attended by evolution of much heat; it cannot, however, like the decomposition of that substance, be viewed as a result of a tendency of the separated ingredients to assume the gaseous or even the liquid state, because the compound set free is in each case in a nearly solid condition, but must be referred to some other and at present unknown cause. The union of the nascent antimony with the salt of antimony is evidently dependent upon the rate of deposition; for when the speed of deposition in the chlorine solution fell below about 0·75 or 0·5 grain per square inch per hour[1]), the antimony lost its power of combining with the antimonial salt and was deposited in the grey or crystalline state[2]). It is also dependent upon the temperature of the liquid, and upon the proportions of the ingredients of the solution."

4. Bereits im Jahre 1856 machte Rud. Böttger[3]) einige Mitteilungen im Anschluss an Gores Beobachtungen. Sämtliche Versuche sind indes ganz qualitativer Art und wesentlich Neues bringt Böttger nur dort, wo er sagt: „Versetzt man eine offizinelle Chlorantimonlösung so lange mit einer Auflösung von kohlensaurem Natrium, bis die freie Salzsäure darin fast, jedoch nicht ganz neutralisiert ist, und zerlegt diese Chlorantimon-Chlornatriumlösung mittels der vorhin erwähnten

---

[1]) 1 Grain = 0·0649 g; 1 inch = 2·54 cm.

[2]) als gewöhnliches Antimon.

[3]) Pogg. Ann. **97**, 334 (1856) und **104**, 292 (1858).

ziemlich konstant wirkenden kleinen Batterie, so gewinnt man nach Verlauf von etwa vier Tagen eine so starke, silberglänzende, metallische Ablagerung, wie die ist, welche man schon innerhalb zweier Tage aus der gewöhnlichen offizinellen, stark sauren Chlorantimonlösung sieht. Die Metallablagerung erwies sich frei von Natrium, zeigte aber das Phänomen des Ausstossens dicker, weisser, ätzend saurer Dämpfe beim blossen schwachen Ritzen nicht; setzte man sie aber einer Erhitzung oder auf einer Unterlage von Papier einem starken Stosse oder Schlage mit einem Hammer aus, so zeigte sie das gleiche Phänomen wie das aus blosser Chlorantimonlösung gewonnene Produkt.

Schliesslich verdient auch noch von mir angeführt zu werden, dass wenn man die Zerlegung der Chlorantimonlösung auf die Weise in Ausführung bringt, dass man die mit der Kathode verbundenen Kupferdrahtstifte, statt sie dem mit der Anode kommunizierenden Antimonstücke direkt in der Flüssigkeit gegenüber zu stellen, vielmehr in eine besondere, mit derselben Chlorantimonlösung angefüllte mattgebrannte Thonzelle einsenkt, man vergeblich auf das Erscheinen einer explodierenden Metallmasse zu hoffen hat."

Wir werden später sehen, wie diese Tatsachen zu deuten sind.

5. Gelegentlich einer Untersuchung über galvanische Metallablagerungen beobachtete Bertrand[1]), dass Lösungen von Antimonchlorür, welche bei der Elektrolyse explosives Antimon liefern, einen nichtexplosiven Überzug geben, wenn man der Lösung Chlorammonium zusetzt.

6. Eine quantitative Arbeit zur Klärung des Sachverhalts verdanken wir Franz Pfeifer[2]), welcher in seiner, von von Pebal veranlassten, Arbeit sagt: „Dieses Hauptergebnis der interessanten und ausgedehnten Beobachtungen Gores klärt, wie man sieht, die Natur der Substanz nur wenig auf und lässt eine Reihe von Fragen offen, welche sich aus Gores Versuchen nicht beantworten lassen." Da auch Pfeifers Arbeit, deren zweiter Teil bis dahin nicht zur Veröffentlichung gelangt ist, weiter unten vielfach zur Rede kommen wird, so begnügen wir uns an dieser Stelle damit, seine Resultate kurz zusammenzufassen.

a. Die Quantitäten metallischen Antimons sind stets proportional den Quantitäten des durch denselben Strom abgeschiedenen Silbers. Dieses Verhältnis ist unabhängig von dem Antimonchlorürgehalt der Lösung, von den wechselnden Mengen des mit dem Antimon verbundenen Antimonchlorürs, von der Stärke und Dichte des Stromes und von der Temperatur.

---

[1]) Compt. rend. **83,** 854 (1876).
[2]) Lieb. Ann. **209,** 161 (1881).

b. Der Strom zersetzt primär nur die Salzsäure; der ausgeschiedene Wasserstoff reduziert aus dem Antimonchlorür metallisches Antimon, und dieses erst nimmt aus der umgebenden Lösung Antimonchlorür auf.

c. Das explosive Antimon enthält keinen okkludierten Wasserstoff.

d. Das explosive Antimon ist völlig amorph und stellt eine kompakte Masse dar, in welcher sich nur hier und da, am häufigsten um den Platindraht, kleine Höhlungen befinden, verursacht durch Wasserstoffbläschen, welche sich vorzugsweise im Beginn der Elektrolyse abscheiden.

e. Der grösste Teil des aufgenommenen Antimonchlorürs ist, innig gebunden, ein Bestandteil der metallischen Substanz; die kleinen Quantitäten von Wasser und Chlorwasserstoff und eine gewisse, jedenfalls kleine Menge von Antimonchlorür sind aller Wahrscheinlichkeit nach nur mechanisch als Mutterlauge in den Hohlräumen eingeschlossen.

f. Der Antimonchlorürgehalt des explosiven Antimons variiert zwischen 4·8 und 7·9 %. Innerhalb dieser Grenzen hängt derselbe ab von der Anzahl der Antimonchlorürmoleküle, welche sich in unmittelbarer Nähe der sich ausscheidenden Antimonatome befinden. Die Anzahl der erstern wird aber beeinflusst durch die Konzentration der Lösung, durch die Stromdichte und die Temperatur, so dass der Antimonchlorürgehalt zunimmt mit der Konzentration der Lösung, mit der Temperatur und mit verminderter Dichte des Stromes.

g. Das spezifische Gewicht des explosiven Antimons vermindert sich mit zunehmendem Antimonchlorürgehalt.

7. Der Vollständigkeit halber seien hier noch einige Arbeiten erwähnt, welche sich wohl nicht mit der Erforschung der Natur des explosiven Antimons befassen, die jedoch bei unserer eigenen Arbeit zu berücksichtigen waren. Es handelt sich um die Mitteilung von von Pebal und Jahn[1]): „Über die spezifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen", sowie um diejenige Jahns[2]): „Über die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes für Elektrolyte". Auf beide werden wir später noch zurückkommen.

---

[1]) Wied. Ann. **27**, 584 (1886).

[2]) Wied. Ann. **31**, 925 (1887). Aus dieser Abhandlung ist zu ersehen, dass v. Pebal sich mit der Bestimmung der Explosionswärme des explosiven Antimons befasst hat. Jahn sagt dort: „Es war mein lebhafter Wunsch, die Abhandlung meines auf so tragische Weise seinen Forschungen entrissenen Freundes aus den in dem Nachlasse gefundenen Notizen zu rekonstruieren und zur Veröffentlichung zu bringen. Bei der Unvollständigkeit dieser Notizen, in denen namentlich Angaben über die benutzte Methode fehlen, erwies sich dieser Wunsch leider als unerfüllbar." Siehe A. W. von Hofmann, Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde, 2. Bd., 399.

8. Überblickt man den heutigen Tatbestand, so kann man nur die Worte wiederholen, mit welchen Pfeifer vor 20 Jahren seine Arbeit einleitete: „Das Hauptergebnis der interessanten und ausgedehnten Beobachtungen klärt, wie man sieht, die Natur der Substanz nur wenig auf und lässt eine Reihe von Fragen offen, welche sich von den vorhandenen Versuchen nicht beantworten lassen.“

Experimentelles.

a. Die benutzten Materialien.

9. Wir stellten bei den in dieser ersten Abhandlung beschriebenen Versuchen das explosive Antimon stets her durch Elektrolyse von Antimontrichloridlösungen, welche einen Überschuss an freier Salzsäure enthielten.

Anfangs wurden die Chlorürlösungen aus reinem Sb_2O_3 bereitet, welches wir aus mehrmals umkristallisiertem Brechweinstein mittels reinster überschüssiger Sodalösung fällten. Der Niederschlag wurde mit heissem, destilliertem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in reiner Salzsäure gelöst. Vollständige Trocknung war überflüssig, da die Zusammensetzung der Lösungen stets durch Analyse bestimmt wurde.

Später arbeiteten wir mit einem von Merck bezogenen Präparate (Antimonium chloratum cristallisatum purissimum), das, wie die Analyse ergab, keine fremden Metalle enthielt. Auch wurde zur Kontrolle dieses Präparat benutzt, nachdem es der Destillation unterworfen worden war. Das zu den Elektrolysen der Chlorürlösungen verwandte metallische Antimon wurde anfangs aus dem reinen Sb_2O_3 dargestellt. Das Oxyd wurde in ein etwa $1^1/_2$ m langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gegeben; dieses wurde im Gasofen erhitzt und ein Strom reinsten Wasserstoffs (gewaschen durch Kaliumpermanganat-, Sublimat- und Natronlösung, Schwefelsäure) über das Oxyd geleitet.

Später verfuhren wir so, dass reinster Antimonregulus (von Merck) mit Cyankalium im Perrotschen Ofen geschmolzen wurde. Das geschmolzene Metall wurde zu Stangen verarbeitet, indem man es in hohle Zylinder aus dünnem Asbestpapier, welche von unten mit Faserasbest verschlossen waren, ausgoss und darin erstarren liess. Nach Entfernung des Asbestpapiers wurden die Stangen mit einer Kratzbürste bearbeitet und mit Salzsäure weiter gereinigt. Steckt man in das noch flüssige sich in der Asbestform befindliche Metall einen Platindraht, so lässt dieser sich später nach dem Erstarren bequem als Zuleitung für den elektrischen Strom benutzen.

b. Die Herstellung des explosiven Antimons.

10. Die Elektrolyse wurde mit dem in Fig. 1 abgebildeten Apparat ausgeführt. Die Lösung befindet sich in dem etwa ein Liter fassenden Becherglase *B*. Das den positiven Pol bildende metallische Antimon wird (grobgekörnt) in einen Goochschen Porzellantiegel gegeben, welcher am Boden etwas Asbest enthält. Die Zuleitung des Stroms geschieht durch den Platindraht, welcher innerhalb des Tiegels spiralförmig aufgerollt ist.

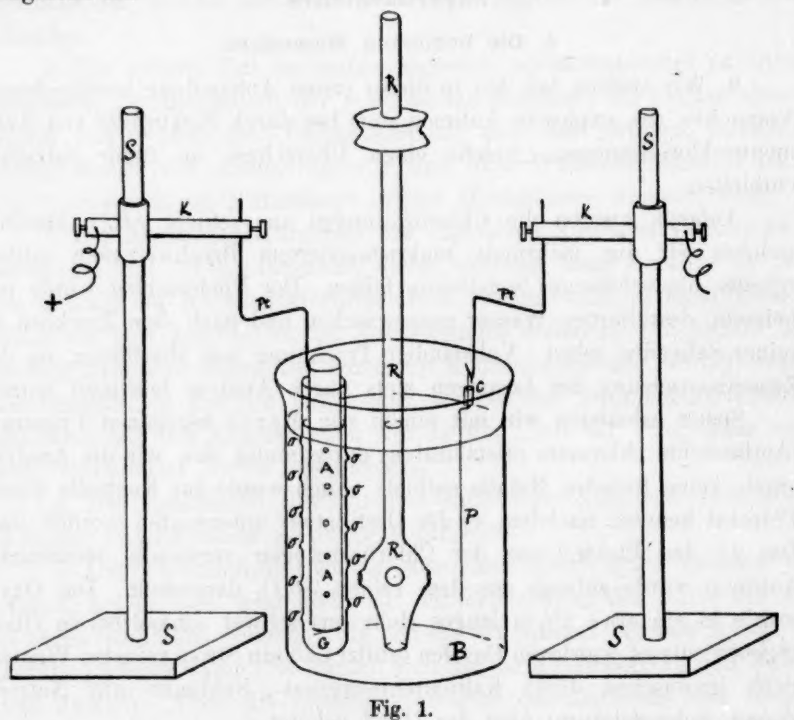


Fig. 1.

Der Platindraht *Pt* (von etwa 0·4 mm Durchmesser), auf welchen das explosive Antimon niedergeschlagen werden soll, trägt am obern Ende ein kleines Stück übergeschobene Glaskapillare *C* (vergl. auch Fig. 4), auf welche die Nummern der betreffenden Drähte mittels eines Diamanten eingekratzt sind. Durch passendes Biegen der Drähte wird dem Herunterfallen der Glaskapillaren vorgebeugt.

Da sich in einigen Fällen beim Arbeiten mit dem Goochschen Tiegel Schwierigkeiten einstellten, so griffen wir später auf die von Pfeifer benutzte Methode zurück und arbeiteten mit einer Antimonstange als positive Elektrode, welche nun indes mit einem Leinwand-

säckchen umhüllt wurde, wodurch man verhinderte, dass die sich von der Elektrode ablösenden Antimonteilchen an die negative Elektrode gelangten. Manchmal auch (in Lösungen von hoher Konzentration) wurden die Antimonanoden von durchlöcherten Glasröhren umgeben, welche am untern Ende geschlossen waren.

RRR ist ein Wittscher Rührer aus Glas, welcher mittels eines Heinricischen Heissluftmotors in schnelle Drehung versetzt werden kann. Es ist nämlich, wie schon Pfeifer erkannte, für intensive Rührung zu sorgen, damit während der ganzen Dauer der Elektrolyse die Zusammensetzung der Lösung in allen Schichten gleichförmig erhalten wird. Betrachtet man die Lösung während der Elektrolyse, so sieht man, dass von der positiven Elektrode ein Strom konzentrierter Antimonchlorürlösung nach unten geht, während von der negativen Elektrode ein Strom verdünnter Lösung nach oben steigt. Rührt man nicht, so wird demnach der der Elektrolyse unterliegende Teil stets verdünnter[1]).

c. Die Analysen.

11. Das Auffinden einer einfachen, und soweit wir sehen, einwandsfreien Methode zur Analyse der Körper, um welche es sich handelte, hat uns viel Arbeit und Mühe gekostet. Soweit es die Bestimmung des Antimontrichloridgehaltes der benutzten Lösungen betrifft, gestaltet sich die Sache sehr einfach.

Ein bestimmtes Gewicht der betreffenden Lösung wird mit Weinsäurelösung behandelt und mit starker Natronlauge (etwa 50 %) schwach alkalisch gemacht; sodann setzt man kalt gesättigte Schwefelnatriumlösung im Überschuss zu und unterwirft die in dieser Weise vorbereitete Lösung nach Neumanns Vorschrift[2]) in einer mattierten Platinschale der Elektrolyse. (Temperatur 80°, Spannung 2·5—3·2 Volt, Stromstärke 0·8—1·0 Ampère.)

Die erhaltenen Resultate sind, wie sich weiter unten zeigen wird, sehr genau. Indessen müssen wir an dieser Stelle einer Erscheinung gedenken, welche uns anfangs grosse Schwierigkeit bereitet hat. Unter normalen Verhältnissen bildet das metallische Antimon auf der Schale einen fest anhängenden, silberglänzenden Überzug. Manchmal aber war die Ablagerung schwarz und pulverig, so dass beim Ausspülen und Trocknen der Schale ein Teil des Metalls verloren ging. Speziell darauf gerichtete Versuche ergaben, dass geringe Spuren Eisen, wie dieselben

---

[1]) Pfeifer, loc. cit. S. 164.

[2]) Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle, S. 146. Halle 1897.

bei nicht sehr vorsichtigem Arbeiten leicht in die zu analysierende Flüssigkeit gelangen können, die Ursache dieses Übelstandes bildeten. Wir haben dann auch späterhin stets darauf gesehen, den Lösungen jede Spur dieser Verunreinigung fernzuhalten.

12. Was nun die Analyse des explosiven Antimons selbst betrifft, so möchten wir in erster Linie darauf hinweisen, dass das von Gore und später von Pfeifer (etwas modifizierte) benutzte Verfahren in gewissen Fällen nicht brauchbar ist.

Pfeifer verfuhr folgendermassen: Die (explosive) Antimonstange wurde in eine an beiden Enden ausgezogene Röhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und letztere nach der vollständigen Verdrängung der atmosphärischen Luft durch Kohlensäure zugeschmolzen. Durch Erhitzen der Röhre wurde das Antimon zum Explodieren gebracht und durch weiteres Erhitzen und Schmelzen in regulinischer Form erhalten. Nachdem die Röhre an einem der ausgezogenen Enden unter einer Lösung von Weinsäure geöffnet worden war und zur Absorption etwa vorhandener gasförmiger Salzsäure in derselben längere Zeit verweilt hatte, wurde schliesslich die Röhre mit Weinsäurelösung vollständig ausgespült, das metallische Antimon nach sorgfältigem Abspülen zunächst mit weinsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet und gewogen; das Gewicht des Platindrahts (auf welchem das explosive Antimon niedergeschlagen war) wurde selbstverständlich in Abzug gebracht. In der weinsauren klaren Lösung wurde nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach Bunsens Methoden teils als antimonsaures Antimonoxyd[1]), teils als Antimonpentasulfid gewogen. Im Filtrat wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff mit schwefelsaurem Eisenoxyd zerstört und endlich das Chlor mit salpetersaurem Silber gefällt und gewogen.

Von dem gefundenen Chlor wurde ein Teil zu dem aus Antimontetraoxyd oder Antimonpentasulfid berechneten Antimon als zu Antimontrichlorid verbunden geschlagen, der Rest als freie Salzsäure in Rechnung gebracht.

In den meisten Fällen war die Summe der Gewichte der so bestimmten Substanzen, von Antimon, Antimontrichlorid und Salzsäure etwas kleiner, als das Gewicht des zur Analyse angewandten explosiven Antimons; diese Gewichtsdifferenz wurde einem Wassergehalt zugeschrieben.

---

[1]) Ein Teil der Pfeiferschen Analysen war schon zu einer Zeit ausgeführt worden, da Bunsens Abhandlung über die Bestimmung des Antimons als Pentasulfid noch nicht erschienen war.

13. Bei dieser Art des Vorgehens wird stillschweigend vorausgegesetzt, dass unter den obwaltenden Versuchsverhältnissen das metallische Antimon von einer weinsauren Lösung nicht angegriffen wird.

Wir fanden indessen, dass diese Voraussetzung nicht richtig ist, dass im Gegenteil unter bestimmten Verhältnissen Antimon nicht nur von Weinsäurelösungen, sondern selbst von Wasser ganz bedeutend angegriffen und gelöst wird. Später fanden wir, dass Ditte und Metzner[1]) im Jahre 1893 (also lange nach Pfeifers Veröffentlichung) Untersuchungen nach dieser Richtung hin angestellt hatten und zu dem gleichen Ergebnis gelangt waren, wo es die Einwirkung des Wassers, resp. der Salzsäure betraf. Bei vollständigem Ausschluss des Luftsauerstoffs geht das Metall nicht in Lösung. Wie sich weiter unten zeigen wird, waren wir öfters genötigt, mit dem explosiven Antimon in Pulverform zu arbeiten. Hier ist also die Gelegenheit zur Lösung bei der Behandlung mit weinsäurehaltigem Wasser besonders günstig und führt, wie spezielle Versuche zeigten, zu groben Fehlern[2]).

In Pfeifers Versuchen kam das Antimon in Stangenform mit der Weinsäurelösung in Berührung, befand sich also infolge seiner viel geringern Oberfläche in weit weniger günstiger Bedingung zur Lösung.

Das Pfeifer sich der Einwirkung der Weinsäurelösung auf metallisches Antimon nicht bewusst gewesen ist, geht mit aller Bestimmtheit aus folgender Bemerkung auf Seite 178 seiner Arbeit hervor: „Wie viel von dem Chlorantimon (im explosiven Antimon) als gebunden, wie viel als mechanisch eingeschlossen zu betrachten sei, lässt sich nach den vorliegenden Versuchen nicht entscheiden. Der Umstand, dass explosives Antimon bei sehr erniedrigter Temperatur zu einem feinen Pulver zerrieben werden kann, ohne seine Explosionsfähigkeit zu verlieren, und dass dasselbe von Weinsäurelösung nicht angegriffen wird, gestattet vermutlich, auch diese Frage zu beantworten und überhaupt die Richtigkeit obiger Schlüsse zu kontrollieren.“

14. Was nun ferner die Analyse des explosiven Antimons und die damit zusammenhängenden Fragen betrifft, so sind wir jetzt in weit günstigerer Lage als zu Pfeifers Zeiten, da die elektrolytische Antimonbestimmung zu viel grösserer Genauigkeit führt als die damals bekannten analytischen Methoden.

Nachdem sich nach längerm Suchen herausgestellt hatte, dass eine Mischung von nahezu absolutem Alkohol und Äther (drei Teile Alkohol,

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 389 (1893).

[2]) So fanden Ditte und Metzner, dass 1 Liter Wasser bei Zimmertemperatur etwa 35 mg Antimon in Lösung bringt, während bei 100° etwa 80 mg gelöst werden.

ein Teil Äther) ein vorzügliches Lösungsmittel für Antimonchlorid ist, von welchem, auch bei Luftzutritt, metallisches Antimon, selbst wenn es sehr fein gepulvert ist, nicht angegriffen wird, wurde es möglich, einwandsfreie Analysen auszuführen.

Dass (feingepulvertes) metallisches Antimon tatsächlich von dem Alkohol-Äthergemisch auch in Gegenwart der Luft nicht angegriffen wird, zeigt folgender Versuch. 69·2324 g feingepulvertes Antimon wurde während mehrerer Stunden mit dem Gemisch und Luft geschüttelt (bei etwa 15°). Nach Verlauf dieser Zeit wurde das Metall auf einen Asbestfilter gesammelt und wog 69·2336 g.

Die zu analysierende Menge des explosiven Antimons, welche sich auf einem (gewogenen) Platindraht durch Elektrolyse gebildet hatte, wurde nach sorgfältigem Abspülen mit verdünnter Weinsäure[1]) Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Sodann brachten wir dieselbe in ein 35 cm langes, 10 mm weites Glasrohr aus schwer schmelzbarem Jenaglase, welches an einem Ende geschlossen war. Das Rohr war sorgfältig getrocknet und mit trockener Kohlensäure (Trocknung über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd) gefüllt worden.

Man hängt die Antimonstange mittels des herausragenden hakenförmig umgebogenen Platindrahtes an einen Kupferdraht und senkt unter fortgesetzter Einleitung von Kohlensäure den Stab vorsichtig in das Glasrohr, dabei eine Berührung des explosiven Antimons mit der Glaswand des Rohres vermeidend, da eine solche Berührung leicht zur Explosion der Stange führen kann. Durch Drehung des Kupferdrahtes löst man den Platinhaken aus und verschliesst das Glasrohr fest mit einem Kautschukpfropfen, nachdem der Kupferdraht entfernt worden ist.

Nach diesen Vorbereitungen kann zur Explosion des Antimonstabes geschritten werden. Das Glasrohr wird nun in einen Kühler aus dünnem Bleirohr, welches von Wasser aus der Leitung durchflossen wird (Fig. 2), gesteckt. Dieser Kühler hat einen doppelten Zweck zu erfüllen: erstens soll die durch denselben hervorgerufene Kühlung zur Kondensation der später aus dem explosiven Antimon entwickelten Dämpfe dienen, zweitens aber soll derselbe den Kautschukpfropfen vor zu starkem Erhitzen schützen.

Der Antimonstab wird nunmehr durch Schütteln des Glasrohrs zur Explosion gebracht, indem man Sorge trägt, dass das Rohr während der

[1]) Ein speziell dazu angestellter Versuch ergab, dass unter diesen Verhältnissen keine Gewichtsänderung des Antimons stattfindet.

Explosion vertikal gehalten wird, damit das zerstäubende Metall soviel wie möglich im untern Teil der Röhre liegen bleibt.

Nunmehr wird die Explosionsröhre samt Kühlvorrichtung in horizontaler Lage in ein Stativ eingespannt und das untere Ende, wo sich das explodierte Antimon befindet, mittels eines Dreibrenners erhitzt. Während des Erhitzens bläht sich das Antimon auf und stösst Antimontrichloriddämpfe aus, welche sich im kältern Teile der Explosionsröhre kondensieren. Der ganze Vorgang erinnert lebhaft an das Abbrennen der bekannten „Pharaoschlangen", indem der erhitzte Stab im Innern der Röhre sich nicht nur aufbläht, sondern auch deutlich vorwärtsschiebende Bewegungen macht, welche an das Kriechen einer Schlange erinnern.

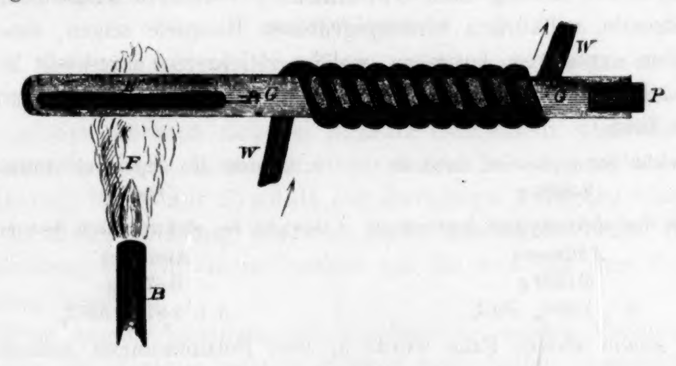


Fig. 2.

Erst wenn das zurückbleibende Metall geschmolzen ist, hört diese Bewegung auf. Wird die Erhitzung vorsichtig geleitet, so bleibt das aus dem Antimon herausragende Platin unverändert. Wird die Temperatur zu hoch, so tritt starkes Erglühen des Platins auf, indem dieses sich mit dem Antimon zu einer Legierung umsetzt.

Nachdem das Explosionsrohr erkaltet ist, wird es geöffnet und mit dem warmen Alkohol-Äthergemisch, von welchem oben die Rede war, ausgespült zwecks Entfernung des vorhandenen Antimontrichlorids. Die Lösung, resp. das Äther-Alkoholgemisch, welches zum Ausspülen des Explosionsrohrs verwendet wird, wird über ein kleines Filter gegossen und in einem Erlenmeyerkolben gesammelt. Das Filter hält eventuell vorhandene Antimonsplitter zurück, welche während der Explosion von dem Stabe abgeschleudert worden sind.

Zur Antimonbestimmung in der Äther-Alkohollösung wurde nun weiter folgendermassen verfahren: Nach Zusatz von Weinsäure und Salzsäure wurde stark mit Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade er-

wärmt zwecks Beseitigung des grössern Teiles des vorhandenen Äthers, resp. Alkohols, sodann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierauf folgte abermalige Erwärmung auf dem Wasserbade und nochmaliges Durchleiten von Schwefelwasserstoff. Das gebildete Antimontrisulfid setzte sich bei dieser Behandlungsweise fast momentan zu Boden, wurde filtriert und mit warmem Wasser ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit heisser, kalt gesättigter Schwefelnatriumlösung übergossen, und die so entstandene Lösung in einer vorher gewogenen Platinschale, in welcher später die Elektrolyse stattfinden sollte, gesammelt.

Dann wurde das Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und die Elektrolyse der Lösung nach Neumanns[1]) Vorschrift ausgeführt.

Folgende, willkürlich herausgegriffenen Beispiele zeigen, dass sich bei Stäben explosiven Antimons, welche gleichzeitig dargestellt worden sind, nach dem beschriebenen Verfahren eine gute Übereinstimmung erzielen lässt.

a. Gewicht des explosiven Antimons:
9·9689 g

Gewicht des elektrolytisch bestimmten Antimons
0·1032 g
d. i. 1·95% $SbCl_3$.

b. Gewicht des explosiven Antimons:
7·8997 g

Gewicht des elektrolytisch bestimmten Antimons
0·0784 g
d. i. 1·87% $SbCl_3$.

In einem andern Falle wurde in zwei Bestimmungen gefunden:

4·76, resp. 4·88% $SbCl_3$ u. s. w.

15. Es sei hier noch speziell darauf hingewiesen, dass die in den Berechnungen benutzten Atomgewichte folgende sind: Antimon 120⁰, Chlor, 35·45, Wasserstoff 1·01, Sauerstoff 16, Silber (siehe später) 107·93.

Schlägt man die Literatur über das Atomgewicht des Antimons nach, so ergibt sich, dass die Zahlenwerte, welche bis dahin dafür gefunden sind, ziemlich weit auseinander gehen. So schliesst Clarke[2]) das hierauf bezügliche Kapitel in seinem Werke: „A recalculation of the atomic Weights“ (1897), mit folgenden Worten ab: „Even now the range of uncertainty is greater than it should be, but none of the four values combined can be accepted exclusively or rejected without more evidence. This result, therefore, should be adopted until new determinations, of a more conclusive nature, have been made.“ Obwohl eine Neubestimmung des Atomgewichts des Antimons wünschenswert ist, so

---

[1]) Loc. cit. S. 146.

[2]) Smithsonian miscellaneous Collections: The Constants of Nature 5, 216—228. Washington 1897.

glauben wir doch, dass diese Zahl durch die überaus exakten Bestimmungen Cookes[1]), welcher nicht allein die früher von andern Autoren erhaltenen Werte korrigierte, sondern ebenfalls den Grund aufdeckte, weshalb diese Zahlen unrichtig waren, mit ziemlicher Sicherheit bestimmt worden ist. Wir haben deshalb vorläufig Cookes Zahl 120 unsern Berechnungen zu Grunde gelegt, obwohl noch eine neuere Bestimmung von Clausen Friend und Smith[2]) vorliegt, welche 120·35 ergab. Übrigens sei noch darauf hingewiesen, dass für den vorliegenden Teil unserer Arbeit der bestehende Unterschied in dem Atomgewicht ganz unwesentlich ist.

d. Ist das Antimonchlorür im explosiven Antimon mechanisch eingeschlossen?

16. Zur Beantwortung dieser Frage, welche auch Pfeifer sich schon gestellt, aber nicht beantwortet hatte[3]), benutzten wir die Tatsache, dass das explosive Antimon sich bei niederer Temperatur ohne Explosion ganz unverändert im Mörser zu einem feinen Pulver zerreiben lässt.

Gore[4]) führte mit Tyndall auf Faradays Anregung einen Versuch in dieser Richtung aus und fand, dass dünne Stäbe (2·5 mm Durchmesser) sich in einem Gemisch von Eis und Salz ohne Explosion zerreiben lassen.

Diese Angabe bestätigte sich durchaus bei unsern Versuchen; da wir aber zur Analyse grössere Mengen nötig hatten, versuchten wir, dicke Stäbe in derselben Weise zu pulvern. In diesem Falle tritt aber stets Explosion ein, so dass eine weit tiefere Temperatur angewandt werden musste, um das Ziel zu erreichen.

Wir brachten ein Gemisch von drei Teilen absoluten Alkohol und ein Teil Äther in einen Porzellanmörser und kühlten denselben durch eintragen von fester Kohlensäure auf etwa — 80° ab; sodann wurde eine genau gewogene Menge explosiven Antimons in Stangenform (etwa 8 cm lang, 8—10 mm dick) in die Flüssigkeit gelegt und darin so lange belassen, bis die feste Kohlensäure verschwunden war. Auch das Pistil des Mörsers wurde auf diese Temperatur gekühlt. Darauf wurde der Antimonstab nach Abgiessen des grössern Teils des Alkohol-Äthergemisches zu einem äusserst feinen Pulver zerrieben[5]).

---

[1]) Proc. of the Americ. Acad. (N. S.) **5**, (W. S.) **13**, 1878, 1; 1880, 251.
[2]) Journ. of the Americ. Chemical Society **23**, 502 (1901).
[3]) Vergl. S. 11.
[4]) Phil. Trans. of the Roy. Soc. **148**, 191 (1858).
[5]) Dieses Pulver war so fein, dass es durch ein Filter (Nr. 589 von Schlei-

Das Pulver wurde nun mit dem Alkohol-Äthergemisch in eine Flasche gebracht und während mehrerer (16) Stunden bei 15° im Thermostaten geschüttelt, auf einem Asbestfilter gesammelt, mit Alkoholäther ausgewaschen und bei 30° schnell getrocknet und wiederum gewogen.

In dieser Weise wurde gefunden:

Gewicht des explosiven Antimons vor dem Schütteln	5·6657 g
Gewicht des Pulvers nach dem Schütteln	5·6666 g.

Es ist somit nur eine Gewichtsänderung von 0·0009 g eingetreten. Ein zweiter Versuch, mit 9·8038 g ausgeführt, ergab eine Gewichtsabnahme von 0·0007 g. Zur Kontrolle wurde das Alkohol-Äthergemisch, welches beim Schütteln benutzt war, näher untersucht. Wir fanden darin keine Spur von Antimon, wohl aber eine äusserst geringe Spur Chlor.

17. Aus diesen Versuchen dürfen wir schliessen, dass im explosiven Antimon vor der Explosion das $SbCl_3$ nicht mechanisch eingeschlossen ist. Wäre dieses der Fall, so hätte sich nicht nur eine Gewichtsabnahme des explosiven Pulvers ergeben müssen, sondern im Alkohol-Ätherfiltrat hätte sich Antimon nachweisen lassen müssen.

18. Es erhebt sich nun von selbst die Frage, ob nach der Explosion dasselbe gilt, ob also nach stattgehabter Explosion das $SbCl_3$, welches sich beim Erhitzen austreiben lässt, als mechanisch eingeschlossen oder gebunden betrachtet werden muss.

Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wurde ein Stab explosiven Antimons von etwa 6 g[1]) unter Äther im Mörser gerieben. In diesem Falle tritt die Explosion ohne Austreibung von $SbCl_3$ ein, da die entwickelte Wärme (siehe weiter unten) zur Verdampfung des Äthers benutzt wird. Das Material wurde ferner sehr fein gepulvert und bei 4° im Thermostaten während mehrerer Stunden mit Alkoholäther geschüttelt. Durch einen speziellen Versuch hatten wir uns davon überzeugt, dass auch bei dieser tiefen Temperatur das gesagte Gemisch ein vorzügliches Lösungsmittel für $SbCl_3$ ist.

Nachdem nun das metallische Pulver abfiltriert worden war, wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern unter Erwärmung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es liess sich jedoch nicht die geringste Spur von Antimon nachweisen, woraus wir schliessen dürfen, dass auch nach der Explosion das $SbCl_3$ nicht mechanisch eingeschlossen ist.

---

cher & Schüll) hindurchging. Deshalb wurde später, wo es nötig war, stets durch ein Doppelfilter, resp. durch ein Asbestfilter von mehrern cm Höhe filtriert.

[1]) Die Analyse eines gleichzeitig unter den nämlichen Verhältnissen dargestellten Stabes lieferte 6·09% beim Schmelzen ausgetriebenes $SbCl_3$.

Findet die Explosion nicht unter Alkoholäther, sondern in der Luft statt, so wird infolge der bei der Explosion entwickelten Wärme eine Spur $SbCl_3$ ausgetrieben. Wir entfernten das dem Stabe anhaftende Trichlorid durch Waschen mit Alkoholäther und schüttelten nach vorherigem Verreiben des Stabes das entstandene Pulver bei 2° (im Thermostaten) mit dem Alkohol-Äthergemisch.

Auch in diesem Falle liess sich nach der oben beschriebenen Behandlung kein Antimon nachweisen. Bei nachfolgendem Schmelzen des Pulvers wurde $SbCl_3$ in grosser Menge ausgetrieben. Dieses Ergebnis deckt sich vollkommen mit Gores Mitteilung: „no appearance of mechanical mixture of terchloride of antimony with metallic antimony could be detected in changed powder by means of a powerful microscope.“

e. Sind irgend welche Stoffe im explosiven Antimon mechanisch eingeschlossen?

19. Sowohl Gore wie Pfeifer schliessen aus ihren Versuchen, dass sich im explosiven Antimon eine gewisse Menge der in der ursprünglichen Lösung (welche zur Elektrolyse gedient hat) vorhandenen Stoffe vorfindet. So gibt Gore in zwei Fällen folgende Zusammensetzung:

Sb	93·36, resp.	93·51 %
$SbCl_3$	5·98, resp.	6·03 %
HCl	0·46, resp.	0·21 %.

und bemerkt ferner: „a trace of water contained in them was not estimated.“

Pfeifer findet 0·1—0·5 % Salzsäure und 0·0—0·8 % Wasser in den von ihm untersuchten Stangen. Es ist hierbei hervorzuheben, dass das vorhandene Wasser indirekt durch Abzug der erhaltenen Analysenzahlen (für Sb, $SbCl_3$, HCl) von 100 bestimmt worden ist, dass somit sämtliche Analysenfehler in die so berechnete Zahl eingegangen sind.

20. Unser in § 16 beschriebener Versuch weist bereits darauf hin, dass bei der Elektrolyse der Antimontrichloridlösungen eine Spur Salzsäure von dem explosiven Antimon eingeschlossen wird.

Wir haben die Frage auch quantitativ verfolgt, nachdem wir eine Methode zur scharfen quantitativen Bestimmung des Chlors in den explosiven Stangen ausgearbeitet hatten.

Es lässt sich nämlich die von Pfeifer auf wässerige Lösungen von Antimontrichlorid und Salzsäure angewandte Chlorbestimmung (siehe Seite 10) nicht ohne weiteres benutzen, wenn die Lösungen, wie solches

bei unsern Versuchen der Fall war, Alkohol und Äther enthalten. Es geht dann beim Kochen der Lösung, zwecks Entfernung des Schwefelwasserstoffs, Salzsäure verloren.

Wir verfuhren deshalb folgendermassen: Nachdem in der früher beschriebenen Weise (Seite 12) eine Stange im verschlossenen Glasrohr explodiert worden war, wurde sie mit Alkoholäther behandelt.

Die $SbCl_3$ (und eventuell freie Salzsäure) haltende Lösung wurde nach Zusatz von etwas Weinsäurelösung mit Silbernitrat behandelt. Hierbei ist indes zu beachten, dass Cooke[1]) nachgewiesen hat, dass sich in weinsäurehaltigen $SbCl_3$-Lösungen bei Zusatz von überschüssigem Silbersalz ein schwer lösliches Silberantimonyltartrat bilden kann, welches sich dem abgeschiedenen Chlorsilber beimengt und die Chlorbestimmungen fehlerhaft macht. Jeder grössere Überschuss ist demnach zu vermeiden und für gehörige Verdünnung des Reaktionsgemisches Sorge zu tragen. Beachtet man diese Angaben, so ist die Methode, wie sich zeigen wird, ganz fehlerfrei. Das Chlorsilber setzt sich in der Alkohol-Äthermischung (welche mit viel Wasser verdünnt wurde) sehr langsam zu Boden. Wir stellten daher den betreffenden Erlenmeyerkolben in ein Wasserbad, zur schnellen Vertreibung des Alkohols und Äthers, und liessen die Lösung nach dem Erkalten über Nacht stehen. Das in dieser Weise erhaltene Chlorsilber lässt sich leicht filtrieren. Es wurde in 10%iger Cyankaliumlösung gelöst; die entstandene Lösung wurde nach Neumanns Vorschrift[2]) in einer Platinschale elektrolysiert und das Chlor aus dem gefundenen Gewicht an Silber berechnet.

Dem Filtrat, von dem Chlorsilberniederschlag herrührend, setzten wir noch einige Tropfen der Silbernitratlösung zu, um uns davon zu überzeugen, dass tatsächlich ein Überschuss derselben vorhanden war; sodann wurde das Silbersalz mittels überschüssiger Salzsäure entfernt und die Antimonlösung nach Abfiltrieren des Chlorsilbers der Elektrolyse unterworfen, nachdem sie mit Natron und Schwefelnatrium behandelt worden war.

21. Folgende Versuche, welche zeitlich einen Monat auseinander liegen, belegen die Anwendbarkeit der Chlorbestimmungsmethode:

50 ccm 0·1199-norm. HCl wurden mit 0·5 g reinem Antimontrioxyd unter Zusatz von 10 ccm 25%iger Weinsäurelösung erwärmt.

Nachdem sich das Oxyd vollständig gelöst hatte, wurde das Alkohol-Äthergemisch zugesetzt.

---

[1]) Proc. Americ. Acad. (N. S.) **5**, 69 (1878).

[2]) Analytische Elektrolyse der Metalle, S. 138. Halle 1897.

Aus einer Bürette liessen wir nun eine Silbernitratlösung in geringem Überschusse zufliessen.

Nach dem Entfernen des grössern Teils des Alkohols und Äthers auf dem Wasserbade liessen wir erkalten, filtrierten und lösten nach dem Auswaschen den Chlorsilberniederschlag in heisser Cyankaliumlösung.

Die Elektrolyse der entstandenen Lösung ergab 0·6448 g Silber = 0·2137 g Chlor.

Ein zweiter Versuch ergab 0·6445 g Silber = 0·2136 g Chlor, während wir hätten finden müssen 0·2125 g Chlor.

In dieser Weise verfahrend, wurde bei der Analyse des explosiven Antimons gefunden:

Erster Versuch.

Stange, bereitet aus einer Lösung, welche 22·15% $SbCl_3$ enthielt.
(Die Stromstärke war 0·5 Ampère, Temperatur 15°.)
Gewicht des explosiven Antimons 8·2781 g.
Gewicht des Antimons, erhalten bei der Elektrolyse der $SbCl_3$-Lösung 0·2163 g.
Gewicht des Silbers, erhalten bei der Elektrolyse 0·5943 g.
Hieraus findet man: Chlor berechnet aus dem Gewicht des Antimons 0·1917 g.
Chlor berechnet aus dem Gewicht des Silbers 0·1970 g.
Überschuss an Chlor 0·0053 g = 0·0054 g HCl.

Es ist somit $\frac{100}{8{\cdot}2781} \times 0{\cdot}0054 = 0{\cdot}06\%$ Salzsäure in dem explosiven Antimon eingeschlossen[1]).

Zweiter Versuch.

Stange bereitet aus einer Lösung, welche etwa 20% $SbCl_3$ enthielt[2]). Stromstärke 0·25 Ampère, Temperatur 15°.
Gewicht des explosiven Antimons 7·0584 g.
Gewicht des Antimons, erhalten bei der Elektrolyse der $SbCl_3$-Lösung 0·2230 g.
Gewicht des Silbers, erhalten bei der Elektrolyse 0·6040 g.
Hieraus berechnet sich: Chlor (aus dem Antimon berechnet) 0·1976 g.
Chlor (aus dem Silber berechnet) 0·2002 g.
Überschuss an Chlor 0·0026 g = 0·0026 g HCl.

Es ist somit $\frac{100}{7{\cdot}0584} \times 0{\cdot}0026 = 0{\cdot}03\%$ Salzsäure in dem explosiven Antimon eingeschlossen.

22. Durch speziell darauf gerichtete Versuche haben wir uns weiter davon überzeugt, dass bei der Bildung des explosiven Antimons sämtliche in der Lösung vorhandenen Stoffe eingeschlossen werden können.

---

[1]) Dass die Salzsäure mechanisch eingeschlossen ist, ergibt sich aus der Tatsache, dass dieselbe in das Alkohol-Äthergemisch übergeht. Vergl. § 16.

[2]) Die genaue Konzentration der Lösung ist hier ohne weitere Bedeutung, da sich die Menge der eingeschlossenen Salzsäure nur wenig mit dieser Konzentration ändert.

Wird der salzsauren Antimontrichloridlösung Schwefelsäure zugesetzt, so lässt dieselbe sich in dem explosiven Antimon nachweisen. Werden die in dieser Weise dargestellten Stangen in der oben beschriebenen Weise (vergl. Seite 12) im Explosionsrohr erhitzt, so bildet sich ein Niederschlag von Sb_2S_3 auf der Glaswand. Ein Kontrollversuch, in welchem reines Antimon mit $SbCl_3$ und einer Spur Schwefelsäure in der nämlichen Weise behandelt wird, ergab dasselbe Resultat.

Auch folgender Versuch belegt das Gesagte: Als wir Antimontrichlorid, mit Chlorammonium vermischt, in salzsaurer Lösung elektrolysierten (23·72 % $SbCl_3$, 11·5 % NH_4Cl), erhielten wir Antimonstangen, welche Chlorammonium als Einschluss enthielten.

23. Zur Beantwortung der Frage, ob auch Wasser in dem explosiven Antimon vorhanden ist, haben wir in Stäben verschiedener Darstellung nach der Explosion den zurückbleibenden Regulus gewogen und dann den Gehalt an $SbCl_3$ und HCl bestimmt. Summiert man die gefundenen Bestandteile, so findet man stets um ein Geringes weniger als das Gewicht des ursprünglich zur Analyse gebrachten Stabes. Ein Teil dieses Defizits kommt jedenfalls auf Rechnung der unvermeidlichen Analysenfehler, ein anderer ist wohl einer Spur eingeschlossenen Wassers zuzuschreiben. Da dergleichen Einschlüsse immerhin zufällige sind, so schien es uns nicht lohnend, die Analyse auf den definitiven Nachweis von Wasser weiter auszuarbeiten.

So wurde z. B. gefunden:

Gewicht des explosiven Antimons	7·0584 g
Gewicht des ausgetriebenen $SbCl_3$	0·4206 g
Gewicht des Regulus nach der Explosion	6·8308 g
Gewicht der eingeschlossenen Salzsäure	0·0026 g.

Hieraus findet man für das Gewicht des eingeschlossenen Wassers: 0·0254 g, d. i. 0·3 %.

f. Einfluss des Salzsäuregehalts der Lösungen auf die Zusammensetzung des explosiven Antimons.

24. Innerhalb gewisser Grenzen ist dieser Einfluss bereits von Pfeifer studiert worden[1]), welcher fand, dass sich die Zusammensetzung nicht ändert, wenn man (ceteris paribus) die Konzentration der Salzsäure von 8·6 % auf 15·2 % erhöht.

Wir haben das betreffende Konzentrationsgebiet erweitert, um die Sicherheit zu haben, dass bei der spätern Herstellung verschiedener Lösungen auf die Salzsäurekonzentration nicht geachtet zu werden braucht.

[1]) Loc. cit.

Wir unterwarfen deshalb folgende Lösungen der Elektrolyse:

Lösung I: 16·63 g $SbCl_3$
33·47 g HCl
49·90 g Wasser.

Diese Lösung wurde hergestellt indem man in eine Lösung von $SbCl_3$ in wässeriger Salzsäure (1·19 spez. Gewicht) Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitete. Das Salzsäuregas wurde aus reiner wässeriger Salzsäure durch Eintropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Lösung II: 18·07 g $SbCl_3$
12·26 g HCl
69·67 g Wasser[1].

Beide Lösungen wurden nun in denselben Stromkreis geschaltet und bei derselben Temperatur elektrolysiert.

Die Analyse des explosiven Antimons ergab folgendes:

	Explosives Antimon aus der 33·47%igen HCl-Lösung:		Explosives Antimon aus der 12·26%igen HCl-Lösung:	
Erster Versuch:	5·19% $SbCl_3$	Mittel 5·15%	5·35% $SbCl_3$	Mittel 5·30%.
Zweiter „	5·11% $SbCl_3$		5·27% $SbCl_3$	

Aus diesen Zahlen ergibt sich (in Anschluss an die von Pfeifer erhaltenen), dass die Salzsäurekonzentration in weiten Grenzen fast keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des explosiven Antimons ausübt.

g. Einfluss der Stromdichte auf die Zusammensetzung des explosiven Antimons.

25. Aus Pfeifers Versuchen[2]) geht hervor, dass die Stromstärke keinen Einfluss ausübt, wohl aber die Stromdichte[3]). Die von ihm benutzte Stromintensität betrug höchstens 0·2 Ampère, in sehr vielen Fällen aber weniger als 0·1 Ampère. Wir haben deshalb den Einfluss der Stromdichte unter den Verhältnissen, in welchen wir unsere explosiven Stangen darstellten, einer nähern Untersuchung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurde die Antimontrichloridlösung, welche zur Darstellung der Stangen benutzt wurde, über zwei Bechergläser verteilt; beide Gläser wurden in denselben Thermostaten (15°) gestellt und jedes mit zwei Platindrähten (0·5 mm Durchmesser, 8 cm lang) beschickt.

---

[1]) Die Lösungen enthalten im gleichen Volumen dieselbe Anzahl Gramme $SbCl_3$ (pro 100 ccm 22·40 g $SbCl_3$); der geringe Unterschied im Gewichtsgehalt (1·44%) bedingt einen sehr geringen Unterschied des Prozentsatzes an $SbCl_3$ in den explosiven Stangen, wie sich weiter unten ergeben wird (vergl. S. 23).

[2]) II und IX loc. cit. S. 175.

[3]) XIIb, VI und XIII, loc. cit. S. 175.

In den Stromkreis eines jeden Glases wurde ein Ampèremeter in 0·05 Ampère geteilt, sowie ein Kupfercoulometer eingeschaltet; das Kupfer wurde am Ende des Versuchs gewogen und hieraus die Stromstärke berechnet.

Die in dieser Weise bereiteten Stangen explosiven Antimons wurden später analysiert. Es ergab sich nun folgendes:

Stromstärke 0·054 Ampère.

Erster Versuch:	5·55% $SbCl_3$	im Mittel 5·65%.
Zweiter „	5·76% $SbCl_3$	

Stromstärke 0·54 Ampère.

Erster Versuch:	5·02% $SbCl_3$	im Mittel 5·00%.
Zweiter „	4·98% $SbCl_3$	

Da nun das Gewicht der Zylinder des explosiven Antimons, welche bei 0·054 Amp. hergestellt waren, etwa 4·94 g betrug, das Gewicht der Stangen, welche bei 0·54 Amp. bereitet waren, aber etwa 7·55 g, so berechnet sich (da die Oberflächen der Zylinder sich wie die Quadratwurzeln aus den Gewichten verhalten) das Verhältnis der Stromdichten annähernd zu 1 : 8. Dieser bedeutende Unterschied in der Stromdichte bedingt somit nur eine geringe Änderung des beim Schmelzen ausgetriebenen $SbCl_3$, und zwar in der Richtung, dass (wie auch Pfeifer gefunden hat) eine Erhöhung der Stromdichte eine Verminderung der $SbCl_3$-Menge zur Folge hat.

h. Einfluss der Konzentration der Antimontrichloridlösungen auf die Zusammensetzung des explosiven Antimons.

26. Pfeifer fasst seine Resultate in dieser Richtung in folgenden Passus zusammen[1]): „Der Gehalt der Lösung an Antimonchlorür wurde allmählich von 22—60% gesteigert. Aus einer Lösung, welche nur 7% enthielt, schied sich bei schwachem und starkem Strom nur kristallinisches Antimon aus. Lösungen von mehr als 60% Chlorantimon leiten den Strom schon sehr schlecht. Aus diesem Grunde dürfte es kaum möglich sein, explosives Antimon zu gewinnen aus Lösungen, welche viel unter 22 und über 60% Chlorantimon enthalten. Jedenfalls scheint die Bildung des explosiven Antimons an einen gewissen Minimalgehalt der Lösung an Antimonchlorür gebunden zu sein, und deshalb dürfte es auch unmöglich sein, den Antimonchlorürgehalt des explosiven Antimons unter 4·8% herabzudrücken."

Wie unsere Versuche ergeben haben, ist die Behauptung, dass sich aus Lösungen, welche nur 7% $SbCl_3$ enthalten, nur kristallinisches

[1]) Loc. cit. S. 181.

Antimon ausscheidet, nicht richtig; es wird sich zeigen, dass die Tatsachen komplizierterer Art sind, als Pfeifer meinte.

Wir haben Lösungen, deren Gehalt an $SbCl_3$ zwischen 3 und 86% elektrolysiert, und zwar bei 15°. Die betreffenden Lösungen, welche sich im Thermostaten befanden, wurden von demselben Strome (0·2 bis 0·3 Amp.) durchflossen, während bei allen Versuchen die Stromdichte dieselbe war.

Stets wurden bei jeder Konzentration der Antimonlösungen zwei Stangen hergestellt, welche beide analysiert wurden, während der Gehalt der betreffenden Lösung stets durch einen Doppelversuch ermittelt wurde[1]).

Nachstehende Tabelle enthält die diesbezüglichen Ergebnisse:

Tabelle 1.

Versuchs-nummer	Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in %		Beim Erhitzen ausgetriebenes $SbCl_3$ in %		Bemerkungen
1	a. 3·08 b.	Mittel 3·08	a. 1·75 b. 1·52	Mittel 1·64	nicht explosiv
2	a. 5·21 b. 5·08	Mittel 5·15	a. 1·69 b. 1·71	Mittel 1·70	nicht explosiv
3	a. 7·89 b. 8·22	Mittel 8·06	a. 1·84 b. 1·81	Mittel 1·82	nicht explosiv
4	a. 10·41 b. 10·44	Mittel 10·43	a. 4·53 b. —	Mittel 4·53	explosiv
5	a. 11·97 b. 11·88	Mittel 11·92	a. 4·82 b. 4·88	Mittel 4·82	explosiv
6	a. 16·63 b. —	Mittel 16·63	a. 5·19 b. 5·11	Mittel 5·15	explosiv
7	a. 18·07 b. —	Mittel 18·07	a. 5·35 b. —	Mittel 5·35	explosiv
7a	a. 18·80 b. —	Mittel 18·80	a. 5·55 b. 5·76	Mittel 5·65	
8	a. 33·05 b. 33·05	Mittel 33·05	a. 6·65 b. 6·85	Mittel 6·75	explosiv
9	a. 44·96 b. 44·84	Mittel 44·90	a. 7·04 b. 6·96	Mittel 7·00	explosiv
10	a. 55·35 b. —	Mittel 55·35	a. 8·22 b. 8·25	Mittel 8·24	explosiv
11	a. 70·14 b. 70·13	Mittel 70·14	a. 9·50 b. 9·58	Mittel 9·54	explosiv
12	a. 85·70 b. —	Mittel 85·70	a. 10·47 b. 10·55	Mittel 10·51	explosiv

Trägt man die Menge des Antimontrichlorids, welches sich beim Erhitzen austreiben lässt, als Funktion des $SbCl_3$-Gehalts der elektro-

[1]) Pfeifer sagt zwar, dass Lösungen, welche mehr als 60% $SbCl_3$ enthalten, den Strom schlecht leiten, doch fanden wir diese Mitteilung nicht bestätigt. Erst bei etwa 90% wird der Widerstand sehr hoch, und war es nicht mehr möglich, die Elektrolyse glatt durchzuführen.

lysierten Lösungen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so entsteht die Kurve in Fig. 3. Infolge eines Versehens sind die Abszissenwerte in der Figur zweimal zu gross angedeutet worden. Die Zahlen 10, 20, 30 u. s. w. sind demnach zu lesen $^{10}/_2$, $^{20}/_2$, $^{30}/_2$ u. s. w. Als wir den Verlauf dieser Kurve durch die Versuche 1 und 4—12 festgelegt hatten, wurden 2 und 3 zur nähern Kontrolle ausgeführt. Lösungen, welche nur 7% Antimontrichlorid enthalten, liefern somit nicht, wie Pfeifer meinte, gewöhnliches Antimon, sondern ein Produkt, aus welchem man beim Erhitzen noch 1·5% $SbCl_3$ austreiben kann.

Die Kurve zeigt ferner, dass bei der Temperatur, für welche die Kurve gilt (15°), niemals reines Antimon bei der Elektrolyse gewonnen werden kann, wenn als Elektrolyt eine salzsaure Lösung des Trichlorids benutzt wird.

Über die Bedeutung des gestrichelten Teils der Kurve siehe man Seite 27.

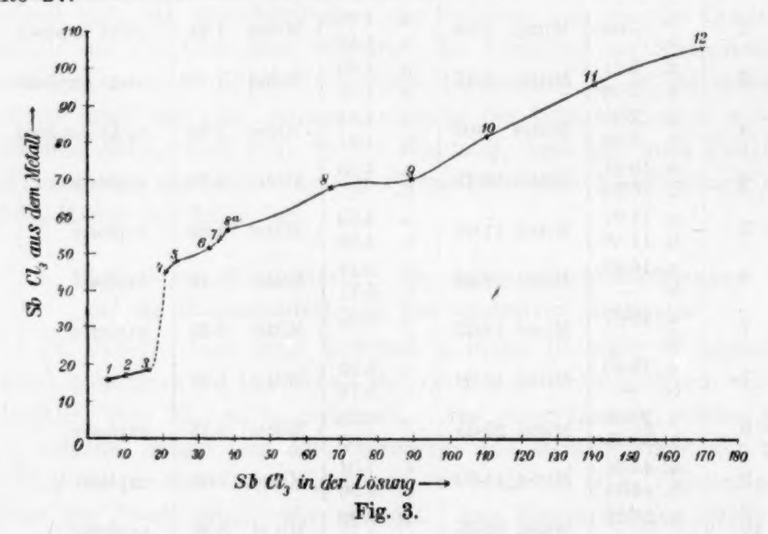


Fig. 3.

Bei der spätern Besprechung der hier obwaltenden elektrochemischen Verhältnisse werden wir auf diesen Punkt noch weiter zurückzukommen haben. Hier sei nur erwähnt, dass auch Jahn in seiner Arbeit über die Gültigkeit des Jouleschen Gesetzes für Elektrolyte[1]) sagt: „Bei Anwendung verdünnter Lösungen und schwacher Ströme scheidet sich gewöhnliches Antimon ab[2]).“

[1]) Wied. Ann. **31**, 925 (1887).

[2]) Inwiefern manche Schlüsse, welche in dieser Arbeit gezogen worden sind, modifiziert werden müssen, soll später erörtert werden.

Über das Aussehen, resp. Verhalten des Produkts, welches aus den verdünnten Lösungen erhalten wird, lässt sich folgendes sagen: Während die aus den konzentrierteren Lösungen erhaltenen Stäbe starken Metallglanz haben, fehlt dieser Glanz hier fast ganz. Die Stangen sind nicht explosiv. Werden dieselben im geschlossenen Glasrohr in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt, so entweicht, wie bei den explosiven Stäben, Antimontrichlorid. Auch das auf Seite 13 beschriebene Aufblähen der Masse tritt hier ein.

27. Dass es sich auch bei diesen nicht explosiven Stäben nicht um mechanisch eingeschlossenes Antimonsalz handelt, beweist folgender mehrmals wiederholter Versuch.

Eine derartige Stange von etwa 10 g wurde im Achatmörser zu einem äusserst feinen Pulver verrieben und sodann während 2½ Stunden im Thermostaten bei Null Grad mit Alkoholäther geschüttelt.

Das metallische Pulver wurde abfiltriert, das Filtrat mit Weinsäure, Wasser und Salzsäure, dann mit H_2S in der Wärme behandelt, wobei sich keine Spur von Antimon nachweisen liess.

i. Einfluss der Temperatur der Antimontrichloridlösungen auf die Zusammensetzung des explosiven Antimons.

28. In dieser Beziehung bietet uns die Arbeit von Pfeifer nur einige wenige Versuche. Er elektrolysierte zwei Lösungen, deren resp. Zusammensetzung folgende war:

Erste Lösung:		Zweite Lösung:	
$SbCl_3$	24·8%	$SbCl_3$	28·7%
HCl	8·6%	HCl	15·2%
H_2O	66·5%	H_2O	56·2%

bei 0 und 22° unter übrigens denselben Verhältnissen und fand, dass durch Temperaturerhöhung ein Produkt entsteht, aus welcher sich beim Erhitzen mehr $SbCl_3$ austreiben lässt.

	Gehalt an $SbCl_3$ 0°	Gehalt des Antimons 22°
Erste Lösung	5·4%	6·4%
Zweite „	5·9	6·1

Weitere Versuche wurden in dieser Richtung von Pfeifer nicht angestellt.

Es lag somit für uns die Aufgabe vor, diesen Einfluss für ein grösseres Temperaturintervall zu studieren.

Ein Handversuch ergab als Resultat, dass eine 15%ige Lösung, welche bei 0° explosives Antimon lieferte, ceteris paribus bei 50° ein

Material lieferte von nicht metallischem Aussehen, welches auch nicht explodierte. Wir verfuhren nun folgendermassen: 4 Liter einer Lösung von $SbCl_3$ in verdünnter Salzsäure (Gehalt an $SbCl_3$ 15%) wurden über vier Bechergläser verteilt. Jedes Glas wurde in einem Thermostaten, welcher mittels eines Toluolregulators reguliert und mittels eines Heinricischen Heissluftrohres gerührt wurde, auf konstanter Temperatur erhalten. Diese Temperaturen waren 0; 30·0; 50·3; 93·5°. In den Gläsern wurde nun die Elektrolyse in gewöhnlicher Weise ausgeführt; ein Wittscher Rührer hielt sämtliche Flüssigkeiten in stetiger Bewegung.

Die Platindrähte, an welchen sich das Antimon absetzen sollte, waren hintereinander geschaltet, während sich in dem Strom, welcher einer grossen Akkumulatorenbatterie entnommen wurde, ein Ampèremeter und Regulierwiderstand befand. Die Stromstärke war konstant ein Ampère[1]).

Nachdem die gebildeten Stäbe ein genügendes Gewicht bekommen hatten, wurden dieselben aus der Lösung entfernt, mit verdünnter Weinsäure schnell abgespült, mit Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Sodann wurden dieselben in der früher beschriebenen Weise analysiert.

Es wurden bei jeder Temperatur Doppelversuche ausgeführt. Nachstehende Tabelle enthält die in dieser Weise erhaltenen Resultate.

Tabelle 2.

Gehalt des Elektrolyten 15·6% $SbCl_3$.

Temperatur	Beim Erhitzen ausgetriebenes $SbCl_3$ in %		Bemerkungen:
0°	a. 3·66 b. 3·95	Mittel 3·81	Aussehen metallisch glänzend; explosiv
30·0°	a. — b. 1·76	Mittel 1·76	Aussehen metallisch, nicht glänzend, nicht explosiv.
50·3°	a. 1·95 b. 1·87	Mittel 1·90	Aussehen metallisch, nicht glänzend, nicht explosiv.
93·5°	a. — b. 0·17	Mittel 0·17	Aussehen pulverig; nicht explosiv.

Eine zweite Versuchsreihe wurde angestellt mit Lösungen, deren Gehalt 21·24% $SbCl_3$ war.

---

[1]) In jedem Becherglase befanden sich zwei Platindrähte von denselben Dimensionen in Parallelschaltung.

Tabelle 3.

Gehalt des Elektrolyten 21·24% $SbCl_3$.

Temperatur	Beim Erhitzen ausgetriebenes $SbCl_3$ in %	Bemerkungen
0°	a. 5·14, b. 5·30 } Mittel 5·22	metallisch, glänzend, explosiv
30·0°	a. 5·54, b. 5·40[1] } Mittel 5·54	metallisch, glänzend; explosiv
50·5°	a. 2·61, b. 2·68 } Mittel 2·64	metallisch, nicht glänzend, nicht explosiv
96·0°	a. 0·76, b. — } Mittel 0·76	metallisch, nicht glänzend, nicht explosiv

In Fig. 4 sind die bei dieser Reihe erhaltenen Stäbe abgebildet (nach einer Photographie). Nr. 1 wurde bei 0·0°, Nr. 2 bei 30·0°, Nr. 3 bei 50·3°, Nr. 4 bei 93·5 hergestellt. Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 2 und 3 miteinander, so stellt sich heraus, dass während ein bei 30° aus einer 15%igen Lösung erhaltener Stab nicht explodiert, ein solcher, welcher bei derselben Temperatur aus einer höher konzentrierten Lösung hergestellt ist, wohl explosionsfähig ist.

29. Es sei jetzt noch auf die Bedeutung des gestrichelten Teiles der Kurve in Fig. 3 hingewiesen. Als wir eine Lösung, deren Konzentration an $SbCl_3$ mit einem Punkte dieses Teiles korrespondiert, der Elektrolyse unterwarfen, stellte sich heraus, dass die Bildung von explosivem, resp. nichtexplosivem Antimon in hohem Masse von der Stromdichte und der Temperatur abhängig ist, m. a. W., dass derartige Lösungen sehr empfindlich gegen (Stromdichte)-Temperatur-Änderungen sind. Die Stellung des Platindrahtes zur Anode ist von wesentlichem Einfluss. Überdies lieferte eine Lösung, welche noch gerade in diesen Kurventeil hineinfällt (10%) bei 16—17° explosives Antimon, bei 23° dagegen inexplosives. Als nun der Versuch mit derselben Lösung wiederholt wurde, die Temperatur aber zwischen 21 und 25° schwankte, erhielt man Stäbe von explosivem Antimon, welche stellenweise mit inexplosivem Antimon bedeckt waren. Fig. 5 zeigt einen solchen Stab; die warzenähnlichen Ausbauchungen werden von inexplosivem Material gebildet. Beim weiteren Studium der Erscheinungen musste diesen Tatsachen natürlich Rechnung getragen werden[2].

30. Zweck der vorliegenden Versuche war, in erster Linie die Versuche von Gore und Pfeifer zu kontrollieren, resp. zu erweitern.

---

[1]) Da diese Analyse entschieden zu niedrig ist, nehmen wir als Mittel den höheren der gefundenen Zahlenwerte.

[2]) Vergl. Gore, Phil. Trans. of the Roy. Soc. **148**, 187 (1858), § 9 und 10.

Dass eine solche Erweiterung nicht überflüssig war, ergibt sich wohl genügend aus dem oben mitgeteilten, doch die Notwendigkeit wird noch

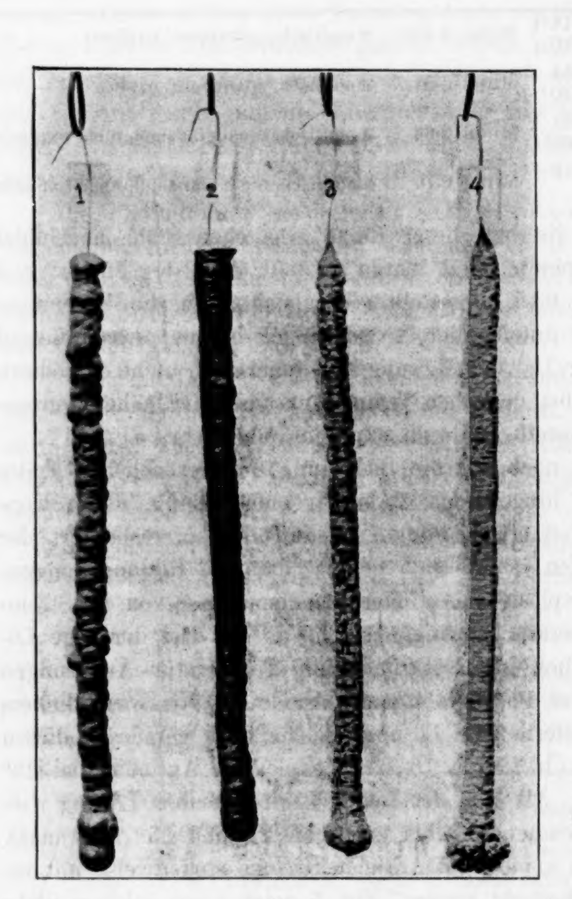


Fig. 4.



Fig. 5.

deutlicher zutage treten, wenn wir zur Besprechung der elektrochemischen Ergebnisse von Pfeifer und Popper[1]) übergehen, welches in einer spätern Mitteilung geschehen wird.

[1]) Lieb. Ann. 233, 153 (1886).

Utrecht und den Helder, im Juni 1903.

Das veränderliche hydrolytische Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat.

Von

Theodore William Richards und **Frederic Bonnet**[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Einleitung.

Viele bedeutende Chemiker haben das Rätsel definitiv zu lösen versucht, das die Doppelnatur von Chromlösungen darbietet, immerhin bestehen noch einige Zweifel in der richtigen Interpretation der Tatsachen. Es würde zu viel Raum kosten, eine vollständige Übersicht der frühern Arbeiten zu geben. Die am meisten befriedigende Erklärung, die in den Arbeiten von Krüger, Siewert, Recoura, Doyer van Cleef und Whitney[2]) enthalten ist, scheint auf folgendem Punkt angelangt zu sein. Die violette Lösung kann als die Lösung eines Salzes angesehen werden, das sich in einem Zustande befindet, der vergleichbar mit dem anderer normaler Salze ist, während die durch Erhitzung modifizierte grüne Lösung in saure und basische Substanzen hydrolysiert zu sein scheint[3]). Die Hydrolyse scheint in manchen Fällen so weit vorgeschritten zu sein, dass ungefähr ein Grammatom ionisierter Wasserstoff auf je zwei Chromatome gebildet worden ist, jedoch sind die Resultate zu widersprechend, um entscheiden zu können, ob eine nahezu vollständige Reaktion eintritt, oder einfach eine zufällige Tatsache, die durch ein Gleichgewicht bedingt wird, das ein angenähert einfaches Verhältnis ergibt.

---

[1]) Übersetzt von J. M. Kuntze-Fechner.

[2]) Krüger, Pogg. Ann. **61**, 218 (1844). — Siewert, Lieb. Ann. **126**, 86 (1863). — van Cleef, Journ. prakt. Chem. **131**, 58. 69 (1881). — Recoura, Compt. rend. **110**, 1029 (1890); **120**, 1335 (1895). — Ann. Chim. Phys. (6) **10**, 5 (1887). — Whitney, Diese Zeitschr. **20**, 40 (1896); Journ. Americ. Soc. **21**, 1075 (1899). — Ein vollständiges Literaturverzeichnis ist von F. Bonnet auf S. 26—30 der Proc. Americ. Acad. **39** (1903) mitgeteilt, wo die vorliegende Arbeit auch in Englisch gedruckt ist.

[3]) Recoura hat scharf den Unterschied zwischen der modifizierten Lösung und derjenigen betont, die man aus Salzen erhält, die in trockenem Zustande erhitzt worden sind. Die vorliegende Arbeit hat es nur mit der erstern zu tun.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit der Hoffnung begonnen, mehr über die Natur der komplexen Substanzen zu erfahren und daraus den Chemismus der Veränderung zu erklären. Die Art und Weise, in welcher das Problem angegriffen wurde, bestand erstens in der gründlichern Anwendung der Erfahrungen anderer Forscher, und zweitens in der Hinzuziehung anderer Methoden, die bisher bei diesem Problem nicht angewandt worden waren. Von den erstern ist zu nennen Dialyse, Ionenwanderung, Leitfähigkeit und Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, von den letztern: feste Lösung, katalytische Zuckerinversion und Gefrierpunktsdepression. Obwohl das Problem nicht vollständig gelöst worden ist, so besteht doch der Erfolg der Untersuchung in einer Einschränkung der Erklärungsmöglichkeiten.

Die Bereitung des Chromsulfats.

Das erste Problem, das zu lösen war, bestand in der Bereitung von reinem Chromsulfat in einer Quantität, die genügendes Material zur Untersuchung liefern konnte. Das Sulfat wurde gewählt, weil es nach Umwandlung in die grüne Mischung seinen violetten Zustand weit langsamer als irgend ein anderes Salz wieder erreicht. Man hat also mehr Zeit zur Verfügung, um die grüne Lösung zu untersuchen. Diese Tatsache führt jedoch eine ernste Schwierigkeit in die Bereitung der violetten Substanz ein, da diese durch eine sehr geringe Temperaturerhöhung stark hydrolysiert wird.

Nach verschiedenen Voruntersuchungen, die nicht erwähnt zu werden brauchen, fanden wir es zweckmässig, das violette Salz nach der Methode von Traube zu bereiten, wobei besonders auf vorsichtiges Kühlen geachtet wurde. Wenn Alkohol in eine verdünnte Mischung von Schwefel- und Chromsäure fliesst, so wird viel Wärme entwickelt, und das violette Salz ist dementsprechend hydrolysiert. Durch Eintauchen des Gefässes, das die Lösung enthält, in ein Kältegemisch und durch sehr langsames Eintragen des Alkohols unter beständiger Rührung kann die Temperatur unterhalb 10° gehalten werden, und es wird demgemäss weniger von dem grünen Chromsulfat gebildet werden. Durch allmähliches Zufügen von Alkohol wird das violette Salz in schönen blassvioletten perlenartigen Flocken gefällt, die durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol weiter gereinigt werden können. Wir verwandten eine Lösung von Chrom- und Schwefelsäure, die resp. 200 g und 300 g dieser Substanzen in 600 g Wasser gelöst enthielten. Die Ausbeute an kristallisiertem Salz betrug etwa 20% der theoretischen Ausbeute.

Das so erhaltene Salz wurde auf Chrom durch Glühen und auf

Schwefelsäure durch Fällung analysiert; hierbei wurden Bedingungen gewählt, die ein Einschliessen von Chrom in das Baryumsulfat verhinderten[1]). Für jedes Doppelgrammatom des Chroms wurden in zwei Analysen 2·98 und 2·99 Grammmolekeln des Schwefelsäurerestes gefunden, was beweist, dass das Salz normal war. Durch Differenz fand man einen Gehalt von 42·81 % oder 16·3 Molekeln Wasser.

Dialyse.

Van Cleef verwandte im Jahre 1881 die Dialyse zur Trennung der basischen und sauren Substanzen voneinander, und seine Methode schien eines weitern Versuchs wert zu sein. Wir stellten deshalb eine Anzahl von Versuchen in dieser Richtung an. Zu unserer Enttäuschung fanden wir es schwierig, die Resultate quantitativ zu interpretieren, da die Dialyse ein langsamer Prozess ist, und während ihres allmählichen Fortschrittes die grüne Lösung Zeit hat, sich teilweise in die violette umzuwandeln. Indessen sind die Versuche es wert, hier kurz angeführt zu werden, da ihre qualitative Interpretation klar ist.

Zuerst wurden violette Lösungen der Dialyse unterworfen bei Temperaturen von 16—20°, und die Resultate zeigen, dass die diffundierende Lösung wesentlich dieselbe ist wie die zurückbleibende. Als Diaphragma wurde Pergamentpapier verwandt, das sorgfältig festgebunden und mit Kollodium an schadhaften Stellen bestrichen wurde. Die Höhe der Flüssigkeitsspiegel wurde immer so reguliert, dass Filtration unmöglich war.

Für die Analyse wurden zwei genau gleiche Portionen einer gegebenen Lösung mittels einer Pipette herausgenommen, von denen die eine nach Abdampfen in einem Platintiegel geglüht wurde, die andere verdünnt und mit einem geringen Überschuss von Ammoniak, Baryumchlorid und Chlorwasserstoff versetzt wurde. Das Gemenge wurde nach dem Ammonzusatz erhitzt und für einige Zeit auf dem Dampfbad vor der Filtration digeriert. Diese Methode, die eine Anwendung der von Küster und Thiel[2]) zum Zweck der Trennung des Eisen- von Baryum-

---

[1]) Ein Gramm des Salzes ergab in dem einen Fall 0·2226, im andern 0·2229 g Chromoxyd und 1·017, resp. 1·021 g Baryumsulfat. Das Baryumsulfat wurde aus einer sehr verdünnten kalten Lösung, die Chlorwasserstoffsäure enthielt, niedergeschlagen. Die Mischung wurde vor jeder Filtration erhitzt. Das auf diese Weise gebildete Baryumsulfat ist farblos und enthielt nur Spuren von Chrom. Diese Tatsache wird in einer andern Arbeit des längern diskutiert werden.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 97 (1899). Näheres darüber in einer andern Arbeit.

sulfat erdachten ist, wurde mit Erfolg auch für den Fall von Chrom benutzt. Die Resultate sind folgende:

Nr. des Versuchs	Analysierte Lösung	Cr_2O_3	$BaSO_4$	Atomverhältnis
1	Diffundierter Teil	0·0455	0·2066	2 : 2·95
2		0·0450	0·2043	
3		0·0508	0·2276	
4		0·0504	0·2285	
5	Rückstand	0·1120	0·5180	2 : 2·99
6		0·1119	0·5118	
7		0·1713	0·7847	
8		0·1717	0·7815	

Der diffundierte Anteil schien also ein wenig basischer als der zurückgebliebene zu sein; indessen ist der Unterschied kaum grösser als die möglichen Analysenfehler. Die Diffusion erstreckt sich hauptsächlich auf das normale Salz, $Cr_2(SO_4)_3$.

Man erhielt ganz verschiedene Resultate, wenn die grüne Lösung der Dialyse unterworfen wurde. Die entsprechenden Analysenzahlen eines Materials, das durch Erhitzen bis zum Siedepunkt hydrolysiert worden war, sind hier mitgeteilt:

Dialyse der grünen Lösung.

Nr. des Versuchs	Analysierte Lösung	Cr_2O_3	$BaSO_4$	Atomverhältnis
9	Diffundierter Teil	0·0470	0·2951	2 : 4·09
10		0·0471	0·2947	
11	Rückstand	0·1174	0·5071	2 : 2·82
12		0·1172	0·5062	

Hier ist der Unterschied zwischen dem dialysierten Anteil und dem Rückstande bedeutend grösser als ein möglicher Analysenfehler, und zwar im entgegengesetzten Sinn als der kleine beim violetten Salz beobachtete. Der durch das Diaphragma diffundierte Teil enthielt relativ weit mehr vom Sulfatrest als der zurückgebliebene. Aus der Analyse scheint hervorzugehen, dass das Defizit an Säure im Rückstand kleiner als der Überschuss von Säure im diffundierten Teil ist. Indessen liess man nur weniger als ein Viertel des Materials das Diaphragma passieren. Das totale Defizit auf der einen Seite ist natürlich genau gleich dem Surplus auf der andern. Diese Tatsachen stimmen mit denen van Cleefs im wesentlichen überein.

Es ist im Anschluss an diese Tatsachen erwähnenswert, dass die grüne erhitzte Lösung stark sauer auf Methylorange reagiert.

Sicherlich sind die Dialysenresultate, kompliziert, wie sie durch die dauernde Umwandlung von grün zu violett sind, zu verwickelt, um mehr als den qualitativen Beweis zu liefern, dass eine hydrolytische Spaltung in der grünen Lösung tatsächlich stattfindet. Der qualitative Beweis ist nichtsdestoweniger unzweifelhaft.

Katalytische Wirkung.

Long vermutete im Jahre 1897, dass die grüne Chromlösung wahrscheinlich Rohrzucker invertiert, während die violette es nicht tut. Bekanntlich sind Wasserstoffionen die Ursache dieser Art von katalytischer Wirkung. Die Inversionsgeschwindigkeit kann daher ein Mass für die Stärke der Hydrolyse von Chromlösungen geben.

Die Intensität der Farbe der Lösungen macht den Gebrauch eines Polarimeters unmöglich, weshalb die sinnreiche Methode von Kahlenberg, Davis und Fowler[1]) zur Bestimmung des Inversionsgrades verwandt wurde. Sie beruht auf der Tatsache, dass Invertzucker einen etwa doppelt so grossen Depressionseffekt auf den Gefrierpunkt des Wassers ausübt als Rohrzucker, aus dem er entsteht. Es wird angenommen, dass der Katalysator eine konstante Wirkung auf den Gefrierpunkt ausübt. Der Inversionsprozess kann verfolgt werden, indem man aufeinanderfolgende Messungen des Gefrierpunktes der Lösung vornimmt.

Unsere Zuckerlösung enthielt etwa 250 g im Liter. Sie war sorgfältig durch dreitägiges Erhitzen sterilisiert, ebenso der Apparat, der abgemessene Mengen der Lösung lieferte. Wenn passende Vorsichtsmassregeln dieser Art getroffen sind, so wird die Lösung ihre Stärke Monate hindurch behalten. Eine viertelmolare Lösung von kristallisiertem Chromsulfat (170 g in einem Liter) wurde bereitet, und eine Portion davon wurde in einem Jenaer Kolben am Rückflusskühler gekocht und plötzlich abgekühlt. Man erhielt so eine violette und grüne Lösung von derselben Chromkonzentration, von denen die letztere sofort nach ihrer Bereitung benutzt wurde, um die Rückverwandlung in den violetten Zustand zu hindern. Die Gefrierpunktsbestimmungen wurden in grossen Probierröhren im Beckmannschen Apparat ausgeführt. Jede Röhre enthielt 20·00 ccm der Zuckerlösung und 5 ccm der Chromlösung oder einer andern Lösung, deren katalytische Wirkung zu untersuchen war. Um den Gefrierpunkt der Rohrzuckerlösung zu bestimmen,

[1]) Journ. Americ. Soc. **21**, 1 (1899).

wurde eine andere Röhre gefüllt, in der jene 5 ccm reines Wasser waren.

Die Gefrierpunkte dieser Lösungen wurden zuerst unmittelbar nach der Mischung bestimmt. Sie wurden darauf in einen Wasserbehälter von ziemlich konstanter Temperatur (etwa 17°) gestellt, und von Zeit zu Zeit wurden weitere Gefrierpunktsbestimmungen gemacht.

Merkwürdigerweise verursachten die grünen und violetten Lösungen zuerst dieselbe Gefrierpunktsdepression der Zuckerlösung. Indessen berechtigt dies nicht zu dem Schluss, dass die gesamte Molekelzahl einer gegebenen Menge der beiden Lösungen identisch sein würde, wenn kein Zucker vorhanden wäre, denn es ist nicht unmöglich, dass ein Teil der komplexen Substanzen in der grünen Lösung sich mit dem Rohrzucker verbindet, da wir später fanden, dass sie Gelatine angreifen.

Nach kurzer Zeit war die katalytische Wirkung der zwei Lösungen sehr verschieden. Die grüne Lösung invertierte den Zucker schnell, während die violette Lösung nur eine geringe Wirkung aufwies. Dies zeigt die folgende Tabelle der Daten und Resultate, die meist keiner weitern Erklärung bedürfen. Die sechste Reihe, betitelt „Säure", gibt die Gefrierpunkte einer 0·468-normalen Lösung von Chlorwasserstoffsäure. Jede der Temperaturen repräsentiert ein Mittel von wenigstens vier Thermometerablesungen. Die Nullpunktsänderungen des Thermometers wurden durch Gefrierpunktsbestimmungen reinen Wassers ermittelt, sie liefen im wesentlichen parallel mit den Änderungen in der reinen Zuckerlösung und sind nicht in der Tabelle angeführt.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die grüne Lösung eine wenigstens zwölfmal so grosse katalytische Wirkung als die violette ausübte, während die Säure zuerst 3·5mal so schnell wie die grüne katalysierte. Da die Konzentration des Rohrzuckers abnimmt, und daher auch die Reaktionsgeschwindigkeit, und da mit der Zeit die grüne Lösung sich in die violette verwandelt, so sind die ersten Beobachtungsstunden am besten zur Ermittlung der Zusammensetzung der Lösung geeignet.

Vorläufige Serie katalytischer Untersuchungen.
Frische violette und gekochte grüne Lösung.

Zeit	Beobachtete Gefrierpunkte				Gefrierpunktserniedrigung mit der Zeit		
Stunden	Zucker	Violett	Grün	Säure	Violett	Grün	Säure
—	4·060	3·760	3·760	3·655	—	—	—
18	4·071	—	3·672	3·326	—	0·099	0·340
46	4·086	3·770	3·617	3·127	0·016	0·169	0·464
68	4·086	3·765	3·537	3·007	0·021	0·249	0·674
138	4·071	3·735	3·339	2·690	0·036	0·432	0·976

Der aus diesen Resultaten zu ziehende Schluss ist der, dass die $^1/_4$-normale grüne Lösung ungefähr ebenso viel ionisierten Wasserstoff enthält als eine $\frac{0{\cdot}468}{3{\cdot}5} = 0{\cdot}133$-norm. Lösung von Chlorwasserstoffsäure, oder jedes Wasserstoffion entspricht 3·7 Chromatomen. Dies ist ein viel kleineres Verhältnis von ionisiertem Wasserstoff als von Recoura und Whitney gefunden worden ist (1:2); jedoch muss daran erinnert werden, dass beide dieser Forscher ihre Bestimmung durch Neutralisation ausführten, einen Prozess, der sehr wohl ein bestehendes Gleichgewicht verschieben und den Betrag an ionisiertem Wasserstoff zu gross erscheinen lassen kann.

In einer andern Versuchsreihe wurden die Bedingungen geändert. Die Chromlösung wurde, anstatt sie zu kochen, für einige Stunden bei 50° hydrolysiert. Für die Inversion wurde die Temperatur von 30° gewählt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu vergrössern. Diese Temperatur wurde mit Hilfe eines Ostwaldschen Thermostaten erhalten. Die saure Lösung, welche als Mass des anwesenden ionisierten Wasserstoffs diente, war zum Zweck dieses Vergleichs stark verdünnt, da sich erwiesen hatte, dass sie stärker als die Säure, selbst der gekochten Chromlösung, war. Durch drei vorläufige Versuche wurde gefunden, dass eine Säure, die etwa dieselbe Inversionskraft wie die bei 50° hergestellte grüne Lösung besass, sehr nahe $^1/_{10}$-normal war. Unten sind die Daten und Resultate, in derselben Weise wie vorher, angegeben. Die Chlorwasserstoffsäure, deren Resultate in der fünften und letzten Reihe angegeben sind, war 0·105-normal.

Weitere katalytische Untersuchungen.
Frische violette und grüne Lösungen bei 30°.

Zeit	Beobachtete Gefrierpunkte				Gefrierpunktserniedrigung mit der Zeit		
Stunden	Zucker	Violett	Grün	Säure	Violett	Grün	Säure
—	3·835°	3·542°	3·537°	3·922°	—	—	—
6	3·846	3·528	3·390	—	0·011°	0·154°	—
20	[3·835]	—	—	3·487	—	—	0·435°
23	3·860	3·470	3·130	—	0·083	0·428	—
29	[3·850]	3·435	3·040	—	0·108	0·508	—
47	3·183[1])	2·640	2·133	—	0·236	0·748	—
53	[3·183]	2·593	2·010	—	0·283	0·871	—
68	[3·835]	—	—	3·032	—	—	0·890

Diese Resultate sind von grossem Interesse. Sie sind am besten in dem beigefügten Diagramm zu übersehen (gestrichelte Kurven *H*,

[1]) Neue Thermometereinstellung.

B, *A*). Die typische logarithmische Kurve, deren Verlauf einzig von einer konstanten Konzentration des Katalysators und der wechselnden Konzentration des Rohrzuckers abhängt, wird durch die Kurve *A* dargestellt, die ebenfalls das Verhalten der in der letzten Zeile oben aufgeführten Säure repräsentiert. Jede Abweichung von dieser Kurve muss irgend eine übergelagerte Reaktion anzeigen.

Keine von den Kurven der Chromlösungen (*B* und *H*) zeigt genaue Ähnlichkeit mit der typischen Kurve, nur die der grünen Lösung (*B*) besitzt denselben allgemeinen Charakter. Besonders zuerst ist ihre Unregelmässigkeit gering, die Reaktion ist hier eine solche, als ob die Konzentration des ionisierten Wasserstoffs ungefähr 0·095-normal wäre. Auf der andern Seite zeigt die Kurve der violetten Lösung (*H*) klar eine superponierte Reaktion an. Zuerst scheint sie in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Resultaten etwa $^1/_{10}$ so viel Säure, wie das grüne Salz zu enthalten; jedoch wächst der Inversionsbetrag mit der Zeit, anstatt langsam abzunehmen. Diese Anomalie kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass sich mehr grüne Substanz und Säure bildet, d. h. durch die Hydrolyse des violetten Salzes 30°. Dieser Schluss wurde durch die Farbe der Lösung bestätigt, die am Ende von fünf Tagen entschieden grün geworden war.

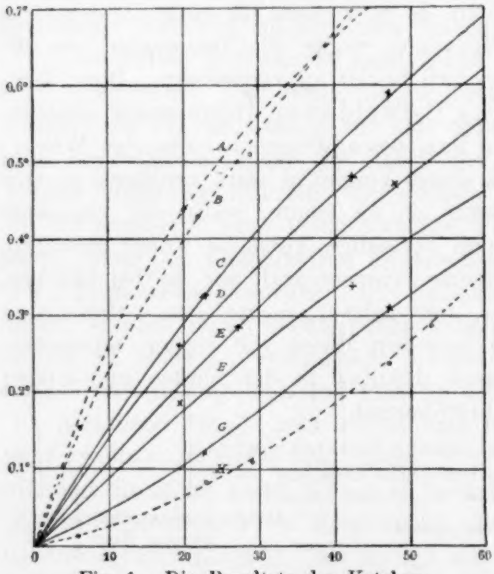


Fig. 1. Die Resultate der Katalyse.

Die Stunden sind auf der Abszisse, die Gefrierpunktsänderungen auf der Ordinate abgetragen. Die Kurve *A* entspricht reiner Säure, *B* frisch gekochter grüner Lösung, *H* frisch bereiteter violetter Lösung und *E* beiden dieser Lösungen, nachdem sie einen Monat bei 30° aufbewahrt worden waren.

Diese Reihe der Versuche zeigt also folgende Tatsachen:

Erstens, das bei 50° hydrolysierte Salz enthält um ein geringes weniger Säure als das bei 100° hydrolysierte (die entsprechenden Aziditäten sind vielleicht 0·10- und 0·13-norm. in einer $^1/_4$-molaren Lösung.

Zweitens, bei 30° in der Gegenwart von Rohrzucker und Glukose, wird die violette Lösung wenigstens zum Teil in die grüne umgewandelt.

Nach diesen Versuchen schien es wahrscheinlich, da die Wirkung des Zuckers kaum so gross sein konnte, dass das Verhältnis der grünen zur violetten Lösung, welches von der Temperatur abhängt und bei jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht erreicht, veränderlich ist. Es schien höchst wünschenswert, dieses durch passende Versuche zu bestätigen.

Es wurden demnach eine $^1/_4$-molare violette und eine $^1/_4$-molare gekochte grüne Lösung, beide frei von Zucker, in einen Thermostaten bei 30° gestellt. Nach fünf Tagen wurden 5 ccm jeder Lösung mit einer Pipette herausgenommen, mit 20 ccm Zuckerlösung vermischt und durch die Gefrierpunktsdepression verfolgt. Unglücklicherweise zerbrach die Röhre der grünen Lösung, so dass eine neue in den Thermostat gestellt wurde. Am Ende von zwölf Tagen für die violette Lösung und sieben Tagen für die neue grüne Lösung wurden neue Portionen mit Zucker gemischt; acht Tage nachher wurde der Prozess wiederholt und dann wieder nach neun Tagen. Unten sind die Zahlen der ersten zwei und der letzten zwei dieser Gefrierpunktsbestimmungen angegeben. Die andern bestätigen diese und werden wegen Platzersparnis weggelassen. Aus demselben Grunde sind auch nur die Differenzen der Gefrierpunkte angegeben; diese sind auf dem bereits oben angegebenem Wege gefunden. Die Resultate sind in dem Diagramm angegeben (Kurven *C*, *D*, *E*, *F*, *G*), das auch in gestrichelten Kurven die der frühern Serien enthält.

Gleichgewicht der grünen und violetten Lösungen.

Gefrierpunktsdepressionen von Lösungen auf 30° gehalten.

Inversionszeit	*G* Violett. Hydrolysiert fünf Tage bei 30°	*C* Grün. Dehydrolys. fünf Tage bei 30°	Inversionszeit	*F* Violett. Hydrolysiert zwölf Tage bei 30°	*D* Grün. Dehydrolys. sieben Tage	Inversionszeit	Violett. Hydrolysiert zwanzig Tage bei 30°	Grün. Dehydrolys. fünfzehn Tage bei 30°
22·7	0·120	0·323	19·5	0·190	0·263	19	0·205	0·213
47·2	0·302	0·587	42·5	0·338	0·473	66	0·473	0·538
70·7	0·433	0·768	66·5	0·497	0·672	*E*	29 Tage	24 Tage
94·7	0·550	0·880	91	0·635	0·817			
165	0·827	1·100	116·7	0·720	0·900	27·2	0·285	0·286
184	0·877	1·120	186·7	0·900	1·030	48	0·470	0·468
207	0·923	1·140	212	0·937	1·060	96	0·735	0·740
						150	0·900	0·890

In ungefähr einem Monat sind also die violetten und grünen Lösungen bei 30° in ihrer Inversionskraft identisch geworden und wahrscheinlich auch in jeder andern Hinsicht (Kurve *F*). Die Konzentration der Säure, die diesem Gleichgewicht entspricht, ist ziemlich 0·043-norm., wenn man nach der Krümmung der Kurven am Anfang urteilt.

Der Schluss also, welcher die letzten Versuche veranlasste, ist zufriedenstellend bestätigt. Es ist klar, dass das hydrolytische Gleichgewicht zwischen den grünen und violetten Salzen beständig mit der Temperatur variiert. Bei 18° ist das violette Salz im Überschuss (in $^1/_4$-molarer Lösung), da die Inversionskraft nur einem kleinen Bruchteil der grünen Lösung entspricht. Bei dieser Temperatur muss die eintretende Hydrolyse sehr langsam stattfinden, und zur Erreichung des wahren Gleichgewichts würden Monate erforderlich sein. Dieser Schluss stimmt mit den spektroskopischen Resultaten von Erhard[1]) und Vogel[2]) überein und erklärt die von Lecoq de Boisbaudran[3]) erwähnte Tatsache, dass das Volumen einer Chromlösung ein wenig zunimmt, wenn sie lange Zeit bei 20° steht. Bei 30° erreicht die Säure, die durch die Hydrolyse entsteht, beim Gleichgewicht eine Normalität von etwa 0·04; bei 50° 0·10 und bei 100° wenigstens 0·13. Die letzten zwei Angaben sind wahrscheinlich zu niedrig, da die Hydrolyse in der grünen Lösung abnimmt, sobald man sie abkühlt.

Im Lichte dieser Tatsachen wird es unmöglich sein, die Zusammensetzung der Körper, die aus der Hydrolyse resultieren, zu bestimmen. Ebenso wird augenscheinlich der Prozess der Neutralisation durch Alkali, der von verschiedenen Forschern angewandt worden ist, eine Beschleunigung der Hydrolyse durch Entfernung des ionisierten Wasserstoffs im Gefolge haben; bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur jedoch wird ein bestimmtes Gleichgewicht in kurzer Zeit nicht erreicht werden können. Deshalb ist die Zusammensetzung, die Recoura und Whitney der basischen Verbindung gaben, keinesfalls sicher; sie konnte sich mit Zeit und Temperatur verändert haben. Dies zeigt in der Tat die Formel Siewerts an.

Indessen schien es möglich, dass die basische Substanz eine bestimmte Zusammensetzung erreichte, wenn die Säure in irgend einer Weise entfernt würde, ohne Hinzufügen irgend einer Substanz. Zwei Methoden boten sich für diesen Zweck dar: erstens, das wiederholte Ausschütteln der Säure durch ein anderes Lösungsmittel, nach wiederholtem Erwärmen, und zweitens, die fortgesetzte Behandlung der grünen Lösung mit Chromhydroxyd. Eine Beschreibung von Versuchen dieser Art ist unten mitgeteilt.

---

[1]) Inaugural-Dissert. 1875.

[2]) Sitzungsbericht der Berliner Akademie 1878, 409.

[3]) Compt. rend. **74**, 1491 (1874); **80**, 764 (1875); auch Spectres lumineux. Paris 1874. S. 106.

Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln.

Im Jahre 1863 versuchte Siewert zwischen dem sauren und basischen Salz zu unterscheiden, indem er die beiden Substanzen zwischen zwei Lösungsmitteln verteilte, von denen angenommen werden durfte, dass jene verschiedene Löslichkeiten besässen. Zu diesem Zwecke behandelte er eine wässerige Lösung mit einer Mischun gvon Äther und Alkohol und fand, dass die zähe wässerige Lösung basisch reagierte und nur etwa 2·4 SO_4 anstatt 3 SO_4 für jedes Cr_2 enthielt. Im Lichte der oben erwähnten Tatsachen schien es uns möglich, dass die basische Substanz mit etwas unverändertem Chromsulfat vermengt war, da kein Beweis vorhanden ist, dass die Hydrolyse in Gegenwart der Säure vollständig war, wohl aber verschiedene Gründe für die Annahme, dass sie nicht vollständig war. Dieser Schluss konnte durch Kochen des grünen zähen Rückstandes mit Wasser nach Entfernung der Säure geprüft werden. Wenn die Verbindung so weit als möglich hydrolysiert worden wäre, würde eine weitere Extraktion mit Äther und Alkohol keinen weitern Effekt haben können, wenn aber die Hydrolyse unvollständig war, so würde ein zweites Kochen mehr Säure, die durch Alkohol und Äther extrahiert werden kann, produzieren.

Die Extraktion der grünen Lösung mit Alkohol und Äther.

Zahl der Extraktionen und des Kochens	Gewicht von Cr_2O_3	Gewicht von $BaSO_4$	Atomverhältnis $Cr_2 : (SO_4)_x$ $x =$
1	{0·1408 {0·1407	{0·5448 {0·5435	2·52
1	0·1034	0·4000	2·52
2	0·3981	1·4992	2·49
3	0·0724	0·2676	2·41
5	0·1571	0·1571	2·25
6	0·0474	0·1498	2·06
8	0·0669	0·1553	[1·52]
14	{0·0322 {0·0321	{0·0978 {0·0970	1·98
12	{0·0760 {0·0760	{0·2272 {0·2261	1·94

Für unsere Versuche wurde ein Platingefäss zum Erhitzen der Flüssigkeit verwandt, und der Prozess des Kochens und Extrahierens wurde an einer Probe vierzehnmal, an der andern zwölfmal wiederholt. Von Zeit zu Zeit wurden Portionen der grünen Substanz in Wasser gelöst, und zwei gleiche Portionen der Lösung wurden zur Analyse genommen. Das Chromoxyd wurde durch Verdampfen und

Glühen gefunden, die Schwefelsäure durch Niederschlag mit sukzessivem Zusatz von Ammoniak, Baryumchlorid und Chlorwasserstoffsäure auf die oben beschriebene Weise. Auf diese Weise wurden die „Atomverhältnisse" zwischen Chrom und Schwefelsäure gefunden. Oben sind die Daten und Resultate angegeben. Die erste und letzte Analyse wurde doppelt ausgeführt, die andern einmal.

Die Lösung wurde mehr und mehr basisch, je länger man das Verfahren fortsetzte. Nach dem achten Auszug erschien ein Niederschlag nach jedem Kochen, der nicht vor der neunten Analyse abfiltriert wurde, darauf jedoch vor jeder Analyse entfernt wurde. Vor dem zwölften Kochen wurde in jedem Falle ein konstantes Verhältnis erreicht, das durch weiteres Behandeln nicht weiter geändert wurde. Dies entspricht angenähert einem $Cr_2:(SO_4)_2$, und zuerst wurde angenommen, dass die Formel der Verbindung einfach $CrSO_4OH$ wäre. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde es für wünschenswert gehalten, zu entscheiden, ob dasselbe Gleichgewicht auf einem andern Weg, der zweiten oben erwähnten Methode, zu erreichen wäre.

Die Behandlung der grünen Lösung mit Chromhydroxyd.

Um ein Maximum von gelöstem Chromoxyd zu erreichen, wurde die oben benutzte reine, grüne Lösung auf dem Dampfbad in einer Platinschale mit reinem Chromoxyd für einige Stunden digeriert. Eine Portion wurde darauf schnell filtriert und analysiert, während der Rückstand neun Stunden lang erhitzt wurde. Die Analysen von zwei Proben sind unten angegeben.

Der maximale basische Zustand einer heissen Chromsulfatlösung.

Zeit des Digerierens	Gewicht des Cr_2O_3	Gewicht des $BaSO_4$	Atomverhältnis $Cr_2:(SO_4)_x$ $x =$
4 Stunden	0·1081 0·1080	0·3267 0·3260	1·971
13 Stunden	0·0732 0·0733	0·2205 0·2214	1·968

Das Verhältnis von Chrom zur Schwefelsäure in dieser Lösung, die offenbar eine konstante Zusammensetzung erreicht hatte, wurde also im wesentlichen übereinstimmend mit dem durch Extraktion mit Äther und Alkohol erreichten gefunden. Die beiden vergleichbaren Gesamtresultate sind resp. 1·97 und 1·96, welche im wesentlichen mit der Formel $CrOHSO_4$ übereinstimmen.

Zwei Umstände jedoch bringen es mit sich, dass dies nicht die Grenze der Basizität von Chromsulfat in kalten Lösungen ist. Einer von diesen ist die Tatsache, dass nach Extraktion einer solchen Lösung mit Äther eine klare Lösung zurückbleibt, die beim Kochen Chromhydroxyd absetzt, und der andere, dass diese gekochte Lösung stark sauer auf Methylorange reagiert.

Die gekochte Lösung mit Chromhydroxyd muss also ionisierten Wasserstoff enthalten, und die basische Substanz basischer sein als $CrOHSO_4$. Die Übereinstimmung mit der Formel war also nur zufällig.

In Übereinstimmung mit diesem Schluss wurde gefunden, dass verdünntes Alkali zur Lösung zugefügt werden konnte, ohne einen dauernden Niederschlag hervorzurufen. Dasselbe Resultat — die Entfernung des ionisierten Wasserstoffs — kann besser durch Schütteln der Lösung mit Chromhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur erreicht werden. Sogar kann die violette Lösung auf diesem Wege schnell in die grüne umgewandelt werden, wie Siewert gezeigt hat. Das Hydroxyd wurde durch kalte Fällung mit einem geringen Überschuss von Ammoniak bereitet und wurde bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen. Die violette Lösung wurde mit einem Überschuss dieses Niederschlags behandelt, und die Mischung wurde in einer gut schliessenden Flasche in einem automatischen Schüttelapparat mehrere Tage lang geschüttelt. Portionen davon wurden von Zeit zu Zeit zur Analyse entnommen. Unten sind die Resultate angegeben. Die Lösung war $^1/_4$-normal und die Temperatur 20°.

Die konstanten Resultate zeigen Sättigung an. Es erfolgt also beim Abkühlen in Gegenwart eines Überschusses von Hydroxyd eine Abnahme an Azidität von 1·97 auf 1·59, oder besser eine Zunahme an Basizität von 2·00 auf 2·48. Dies Verhältnis ist beinahe genau Cr_5 : $(SO_4)_4$, das der Formel $Cr_5(SO_4)_4(OH)_7$ entspricht. Jedoch besteht noch die Möglichkeit, dass etwas ionisierter Wasserstoff sogar bei 20° anwesend ist, da viel mehr ionisierter Wasserstoff bei 100° zur Erhaltung des Gleichgewichts nötig war.

Um diesen Punkt zu prüfen, wurde der Betrag der Zuckerinversion durch diese gesättigte grüne Lösung bei 30° untersucht, und es wurde gefunden, dass die Zunahme der Gefrierpunktsdepression des Zuckers nach 36 Stunden 0·017° betrug, während sie nach acht Tagen 0·125° betrug. Dieser Betrag entspricht einer Säurekonzentration von etwa $^1/_{400}$-normal, wenn man annimmt, dass das basische Salz selbst keine katalytische Wirkung ausübt. Es würde natürlich zweifelhaft sein, Schlüsse aus solcher Beobachtung zu ziehen.

Maximaler basischer Zustand einer kalten Chromsulfatlösung.

Zeit des Schüttelns	Gewicht des Cr_2O_3	Gewicht des $BaSO_4$	Atomverhältnis $Cr_2:(SO_4)_x$ $x=$
Zwei Tage	0·1299	0·3162	1·588
Drei Tage	0·1128 0·1127	0·2757 0·2750	1·593
Vier Tage	0·1120 0·1120	0·2740 0·2736	1·595

Indessen erscheint es wahrscheinlich, dass in Lösung ein Chromsalz existiert, dessen Verhältnis von Basis zu Säure etwa 5 : 4 beträgt, eine Substanz, die weit basischer ist als die von Recoura und Whitney entdeckte, deren Verhältnis 5 : 6·25 betrug. Diese Wahrscheinlichkeit beweist natürlich durchaus nicht, dass es nicht mehrere Stufen der Hydrolyse gibt, indem jedes Produkt die gleiche grüne Farbe besitzt. Dazu kommt, dass das Gleichgewicht sich mit der Konzentration ändern kann. Diese Betrachtungen schliessen eine endlose Zahl von Untersuchungsmöglichkeiten in sich.

Da jedoch die uns verfügbare Zeit nicht unbeschränkt war, so wurde eine andere Richtung eingeschlagen, in der Hoffnung, sie möchte direkter zum gewünschten Ziele führen.

Der Einschluss von Chromsalzen in Baryumsulfat.

Es ist wohl bekannt, dass Eisen von Baryumsulfat mitgerissen wird, wenn ersteres im Ferrizustande zugegen ist. Dieser Umstand hat zahlreiche Untersuchungen zur Folge gehabt[1]). In einer neuern Arbeit[2]) ist gezeigt worden, dass dieser Einschluss wahrscheinlich der Verteilung einer bestimmten molekularen Verbindung zwischen dem Lösungsmittel und dem Niederschlag im Moment der Bildung des letztern zuzuschreiben ist. Zahlreiche Daten, die verschiedene Niederschläge betreffen, scheinen diesen Schluss so kräftig zu unterstützen, dass er als Arbeitshypothese verwandt werden kann[3]).

So wird die Zusammensetzung der eingeschlossenen Substanz Auf-

[1]) Die wichtigsten von diesen sind: Jannasch und Richards, Journ. f. prakt. Chemie (2) **39**, 321 (1889). — Schneider, Diese Zeitschr. **10**, 425 (1892). — Küster und Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 97; **21**, 194 (1899).

[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **35**, 377 (1900); Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 383 (1900).

[3]) Siehe z. B. Richards, McCaffrey und Bisbee, Proc. Amer. Acad. **36**, 377 (1901).

schluss über die Natur der molekularen Verbindung, die in der Lösung zugegen ist, geben können. Die einzige Schwierigkeit in der Interpretation der Resultate liegt in der Möglichkeit, dass mehr als eine molekulare Verbindung sich zwischen Lösungsmittel und Niederschlag verteilen kann.

In den oben erwähnten Fällen war gezeigt worden[1]), dass in der Regel eher elektrisch neutrale Substanzen als ionisierte auf diese Art verteilt zu werden scheinen. Das ist in der Tat ein wahrscheinlicher Schluss, denn die ionisierende Kraft kalter, fester Körper ist vermutlich weit geringer als die des Wassers.

Im Hinblick auf diesen Schluss schien es möglich, dass die vorsichtige Analyse von Baryumsulfat, das in Gegenwart von viel grünem Chromsalz gefällt wird, einen wertvollen Einblick in die Natur der anwesenden komplexen Substanzen liefern könnte. Es wurden dementsprechend Fällungen unter wechselnden Bedingungen vorgenommen, die mit grosser Vorsicht analysiert wurden. Die ersten Versuche ergaben, dass grünes Chromsalz von Baryumsulfat in ganz demselben Masse wie Eisen im Ferrizustand eingeschlossen wird, während das violette Salz fast überhaupt nicht eingeschlossen wird. Da das Baryumsulfat, nachdem alle Schwefelsäure aus der Lösung gefällt war, weniger wog wie die Menge, die dem bekannten Schwefelsäuregehalt entsprach, so war klar, dass Chrom in dem Niederschlag als Sulfat gegenwärtig sein musste. Im ganzen schien der Fall äusserst ähnlich dem des Eisens zu sein, der von Richards und Jannasch sorgfältig untersucht worden war.

Der Gegenstand unserer Untersuchung war nun, die in jener Arbeit verfolgte Untersuchungsmethode fortzusetzen und die Natur der eingeschlossenen Substanz genauer zu bestimmen. Ein erster Schritt in dieser Richtung war festzustellen, ob grünes Chromchlorid ebenso wie Sulfat eingeschlossen werden konnte, denn der Einschluss von Chromchlorid würde ernstlich mit der Möglichkeit einer zufriedenstellenden Interpretation interferieren.

Zu diesem Zweck war es nicht genügend, das Chlorid in dem gefällten Baryumsulfat zu bestimmen, da Baryumchlorid bekanntlich von diesem Salz eingeschlossen wird[2]). Indessen schien es möglich, da das komplexe grüne Sulfat so träge sein Gleichgewicht erreicht (eine Tatsache, die die vorhergehenden Versuche erbringen), dass es sich nicht sofort aus dem komplexen grünen Chlorid bilden könnte. In diesem

[1]) Richards, loc. cit.

[2]) Richards und Parker, Proc. Amer. Acad. **31**, 67 (1894); Zeitsch. f. anorg. 8, 413 (1895).

Falle könnte es möglich sein, Baryumsulfat aus einer Lösung von Chromchlorid zu fällen, bevor das grüne Sulfat Zeit hat sich zu bilden.

Die Antwort auf diese Frage war experimentell einfach. Von Natriumsulfat, Chromchlorid und Baryumchlorid wurden reine Lösungen in passenden Konzentrationen bereitet; den angewandten Volumen entsprachen 1·558 g Baryumsulfat.

In einem ersten Versuch wurden das Chromchlorid und Natriumsulfat getrennt bis zum Siedepunkt erhitzt, schnell und vollständig gemischt und sofort mit Baryumchlorid gefällt. Nach der Fällung wurde das Gemenge von seinem anfänglichen kleinen Volumen auf etwa $^2/_{10}$ Liter verdünnt und mehrere Stunden zur Erleichterung der Filtration auf dem Dampfbad digeriert. Der Niederschlag wurde gewogen und sein Gehalt an Chrom durch eine Alkalikarbonatnitratschmelze, Reduktion mit Alkohol und Fällung mit Ammoniak gefunden.

Das Baryumsulfat wog so 1·562 g und enthielt 0·0100 g Chromoxyd. Ein in jeder Weise ähnlicher Versuch, ausgenommen, dass eine Stunde zwischen dem Mischen des Chromchlorids mit Natriumsulfat und der Fällung verlief, ergab nur 1·472 g Fällung, die 0·0582 g Chromoxyd enthielt. Ersichtlich mehr Chromsalz wurde eingeschlossen, wenn man Gelegenheit zur Bildung von Chromsulfat gab.

Wie man erwarten konnte, wurde dieser Unterschied grösser, wenn die Mischung und Fällung bei 20° ausgeführt wurden. Ein Niederschlag, der sich sobald als möglich nach dem Mischen der Chrom- und Sulfatlösungen gebildet hatte, erschien vollständig weiss und enthielt nur 5·5 mg Chromoxyd, während ein Aufschub von 15 Minuten, einer Stunde und drei Stunden zu immer grünern Fällungen führt, die resp. 9·4, 13·6 und 14·7 mg Chromoxyd enthielten.

Alle diese Versuche wurden durch Wiederholung bestätigt, so dass sich folgende unzweifelhafte Schlüsse ergeben:

1. Der hauptsächlich eingeschlossene Körper ist weder das einfache Chromion, noch ein komplexes Chlorid, wohl aber ein Sulfat.

2. Die Bildung dieses komplexen Sulfats erfordert Zeit, besonders bei tiefen Temperaturen.

Diese sachgemässen Schlüsse stehen in vollständiger Übereinstimmung mit dem Resultat unserer frühern Arbeit. Es wurde jetzt möglich, die basische Natur des eingeschlossenen Körpers durch Analyse zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde angenommen, dass der Einschluss so gross wie möglich zu machen sei, und zwar dadurch, dass man eine lange Zeit zur Bildung des komplexen Sulfats verstreichen liess. Es wurden Fäl-

lungen aus verschiedenen Lösungen hergestellt, die jede mehrere Gramm Baryumsulfat enthielt, das mit Chrom vermengt war, und der Chlorwasserstoffsäure zugesetzt worden war, um eine allzu grosse Hydrolyse hintanzuhalten. Jede Portion des Niederschlags wurde zweimal analysiert. Im ganzen wurden acht Analysen gemacht. Jede Analyse zeigte einen Unterschuss an Schwefelsäure im Verhältnis zum Baryum und Chrom an (einen Unterschuss, der mindestens so gross wie der durch Recouras Formel geforderte war); die Grösse des Unterschusses war jedoch nicht immer in jedem Falle gleich. Die Verschiedenheiten sind unwesentlich, und das Gesamtresultat wird für den gegenwärtigen Zweck genügen. Der Niederschlag enthielt 57·24 % Baryum, 0·39 % Chrom und 40·84 % vom Schwefelsäureradikal. Die Baryummenge sollte 40·01 % des letztern entsprechen. Dieser Betrag lässt 0·83 % übrig, der mit dem Chrom vereinigt ist. Dieser Unterschuss ist beträchtlich, da 0·39 Teile Chrom 1·16 Teile des Schwefelsäureradikals in den normalen Sulfaten entsprechen.

Ein noch grösserer Betrag des Einschlusses konnte, wie klar ist, erhalten werden, wenn man die Bildung einer grössern Menge Sulfats durch Neutralisation der Säure vor der Fällung bewirkte. Indes kann solch eine basische Lösung nicht erhitzt werden, ohne dass Chromhydroxyd, wie bereits konstatiert wurde, gefällt wurde. Es wurden deshalb Versuche mit kalten Lösungen ausgeführt, die mit Chromhydroxyd gesättigt waren. Aus der klaren Lösung wurde Baryumsulfat gefällt, das man lange Zeit stehen liess. Das so gebildete Barymsulfat wurde mit kaltem Wasser gewaschen, um eine etwaige Hydrolyse des anhaftenden Filtrates zu verhindern. In vier Analysen von zwei auf diese Art gewonnenen, gut getrockneten Proben des Baryumsulfats wurden folgende Mengen in Prozenten gefunden: Baryum: 55·46, 55·50, 55·14, 55·29; Chrom: 0·64, 0·64, 0·65, 0·80; Schwefelsäureradikal: 39·67, 40·07, 39·53, 39·50. Die Mittel aller dieser Werte sind: 55·35, 0·68 und 39·69. Diese Baryummenge entspricht genau einem um 1 % kleinern Betrage an Schwefelsäure als dem tatsächlich gefundenen, woraus folgt, dass dieser eine Teil als mit 0·68 Teilen Chrom verbunden angesehen werden kann. Jedoch sollte diese Menge Chrom mit nahezu zweimal soviel Schwefelsäure verbunden sein (1·88 Teilen), wenn das Salz normal wäre. Der Unterschied zeigte nur 1·6 Atome Schwefel für 2 Atome Chrom an, ein Verhältnis, das so identisch wie möglich mit dem durch Analyse der reinen ultrabasischen Lösung gefundenen ist.

Irgend weitere Schlüsse aus diesen Zahlen zu ziehen, würde unsicher sein, da die Daten nur die ziemlich variablen Differenzen zwi-

schen grossen Quantitäten bedeuten, und ebenso wahrscheinlich Spuren anderer Gruppen neben dem komplexen Sulfat vom Baryumsulfat eingeschlossen werden. Nichtsdestoweniger scheint es berechtigt zu sagen, dass der hauptsächlich eingeschlossene Körper, der die grüne Farbe des unreinen Niederschlags verursacht, basischer Natur ist, und dass nahezu die Hälfte der Schwefelsäure, die mit dem Chrom vereinigt sein sollte, durch Hydroxyl ersetzt ist. Die Resultate geben keinen Anhalt zu beweisen, dass es nicht verschiedene grüne, lösliche, basische Salze gäbe, von verschiedenem Grad der hydrolytischen Spaltung. Aber selbst das am wenigsten basische von diesen, das in einer stark sauren Lösung erhalten wird, scheint basischer zu sein, als das durch die Formel von Recoura dargestellte.

Nachdem so auf verschiedenen Wegen die Existenz eines basischen Komplexes nachgewiesen war, schien es im höchsten Grade wünschenswert zu ermitteln, ob ein saurer, Chrom enthaltender Komplex auch existiert oder nicht, gemäss der möglichen Gleichung:

$$x \, . \, Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = Cr_{2x-1}\, OH(SO_4)_{3x-2} + HCr(SO_4)_2.$$

Diese Angelegenheit bildet den Gegenstand des folgenden Abschnitts.

Überführungsversuche.

Whitney zeigte im Jahre 1899, dass die Methode von Lodge[1]) der Messung der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeit einen Beweis an die Hand gab, ob ionisierter Wasserstoff in der grünen Lösung zugegen war. Wir hatten den Wunsch, die Angelegenheit weiter auszuführen, um festzustellen, ob irgend eine beobachtbare Wanderung eines grünen komplexen Ions existierte, dessen mögliche Existenz Whitney annahm. In einer Anzahl Versuche nach der Methode Lodges erhielten wir nicht überzeugende Resultate; der Grund hierzu lag in der Tatsache, dass die grüne Lösung die Gelatine koaguliert, und dass in der davon getrennten Lösung freiwillige Konvektion stattfinden kann. Die durch die grüne Chromlösung koagulierte Gelatine kann durch Erwärmen nicht geschmolzen werden, was auf die Bildung einer Verbindung hindeutet. Aus diesem Grund verwarfen wir Gelatine und setzten die Überführungsversuche mit Hilfe eines Apparates nach Hittorf fort.

Die Figur zeigt die Anordnung. Die Glasbehälter oder Zellen waren unten mit sorgfältig befestigten Diaphragmen von Pergamentpapier ver-

---

[1]) O. Lodge, B. A. Reports 395 (1886). Siehe auch Whetham, Phil. Mag. (5) **38**, 392 (1894). — Orme Masson, Diese Zeitschr. **29**, 501 (1899).

sehen, das an den Seiten mit Kollodium dicht verklebt worden war. Die mittlere enthielt eine grüne Chromlösung, die durch Schütteln mit Chromhydroxyd von Säure befreit war, während die andern Kadmiumsulfat enthielten. Es wurden Kadmiumelektroden verwandt, um die Bildung von ionisiertem Wasserstoff oder Hydroxyl zu verhindern.

Da die Schwerkraft eine geringe Filtration verursachte, so konnte nur die Gegenwart von Chrom in der obern Zelle als Beweis einer gewissen elektrolytischen Wanderung angesehen werden. Es lief also der positive Strom zuerst nach unten, um zu bestimmen, ob irgend eine anodische Wanderung des Chroms stattfände, und dann in den folgenden Versuchen nach oben, um zu bestimmen, ob irgend eine kathodische Wanderung stattfände. Zur Bestimmung des Chroms wurde das Kadmium in der Zelle als Sulfid entfernt. In der Anodenflüssigkeit wurde keine Spur Chrom nach Durchgang von 340 Coulombs gefunden. Letztere wurden durch den Niederschlag von 0·1119 g Kupfer in einem eingeschalteten Coulometer angezeigt.

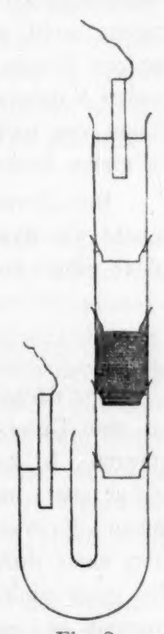


Fig. 2.

Auf der andern Seite führten bei einem Versuch, in dem die kathodische Überführung versucht war, 183 Coulombs 36·6 mg Chrom mit sich, entsprechend 19·3 g Chrom für jedes Faradaysche Äquivalent von 96580 Coulombs[1]). Das Kation war grün. Das quantitative Resultat ist überraschend gross. Da das Atomgewicht des Chroms nur 52 beträgt, so ist klar, dass jedes Chromatom nicht zwei Ladungen, sondern wahrscheinlich nur eine einzelne Ladung trägt. Unter der Annahme, dass infolge der Abwesenheit des Chroms in der Anodenflüssigkeit das Schwefelsäureion allein in dieser Richtung wandert, und dass die Beweglichkeit dieses Anions 70[2]) ist, beträgt die Beweglichkeit der Chromgruppe 41, wenn jedes Chromatom eine einzelne Ladung, und 243, wenn jedes eine doppelte Ladung trägt. Die letzte dieser Ziffern ist unwahrscheinlich gross, während die erste wohl möglich ist, da sie den Werten für Zink und Magnesium nahe kommt. Es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass die Zahl der Ladungen die Zahl der Chromatome nicht weit überschreitet. Es ist nicht unmöglich, dass das Kation $CrO^{\cdot}$

---

[1]) Die Gewichte des gefundenen Chromoxyds betrugen 53·5 und 48·2 mg.

[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 200.

oder $Cr(OH)_2^{\cdot}$ ist, das von **Siewert** (1863) und **Whitney** (1896) als das wahrscheinlichste Kation einer gekochten Chromchlorid- und Nitratlösung angesehen worden ist. Auf der andern Seite ist natürlich kein Grund vorhanden, dass das Ion nicht komplexer wäre, und zwar mit einer Valenz, die ungefähr gleich der Zahl der Chromatome ist, oder wenigstens ein Gemenge von komplexen Verbindungen, deren Mittelvalenz nicht grösser als diese ist. Dieser Schluss würde mit dem auf andern Wegen erhaltenen übereinstimmen; denn wenn nicht alle normalen Valenzen des Chroms wirksam sind, so ist klar, dass einige von ihnen von undissoziiertem Hydroxyl oder Hydroxyl und Schwefelsäure in einem basischen Komplex in Anspruch genommen sind.

Die Abwesenheit von Chrom in dem Teil, der zur Anode wandert, macht die hypothetische Gleichung ungültig, die eine ionisierte komplexe Säure annimmt, welche sonst plausibel erscheint.

Molekulargewichte.

Der nächste Schritt, den der vorhergehende Paragraph veranlasst, ist eine Untersuchung des Gesamtmolekulargewichts der gelösten Substanzen. In so komplizierten Gemengen kann eine Interpretation nicht sicher sein, immerhin kann sie einigen Aufschluss über die Sachlage geben. Es war schon konstatiert worden, dass die Gefrierpunktsdepression einer durch Erhitzen hydrolysierten grünen Lösung dieselbe wie die einer violetten Lösung derselben Konzentration ist, wenn Zucker zugegen ist, nämlich etwa 0·30° für eine $^1/_{20}$-molare Lösung. Da eine molare Lösung eine Depression von 1·85° nach **Raoults** Gesetz geben sollte, so können $\frac{20\,.\,0{\cdot}30}{1{\cdot}85} = 3{\cdot}2$ aktive Teile für jedes Molekül $Cr_2(SO_4)_3$ bei dieser Verdünnung angenommen werden, oder das mittlere Molekulargewicht beträgt 122. Wie bereits erwähnt, ist dieser Schluss etwas zweifelhaft, und zwar wegen der Anwesenheit von Zucker, der eine unbekannte spezifische Wirkung ausüben kann. Da viel ionisierter Wasserstoff während der Hydrolyse gebildet wird, so ist klar, dass der Rest des Chroms wahrscheinlich in einer komplexern Verbindung vorhanden ist, wenn die Hydrolyse stattfindet, sonst würde die Zahl der aktiven Partikel bei der Hydrolyse anwachsen, anstatt konstant zu bleiben. Diese Interpretation wird durch die Gefrierpunkte der basischern Lösung unterstützt. Wird die Lösung bei 100° mit Chromhydroxyd gesättigt, so verursacht ein Gemisch, das dieselbe Menge Chrom pro Liter wie zuvor hat, eine Gefrierpunktsdepression von nur 0·08°, und ein gleiches

Gemisch, das bei 20° mit Chromhydroxyd gesättigt ist, eine solche von 0·071°, anstatt von 0·30° wie zuerst gefunden[1]).

Diese Abnahme in der Gefrierpunktsdepression zeigt eine Abnahme in der Zahl der gelösten Partikeln an, indem der schliessliche Wert nur 1·5 Partikeln für je vier Chromatome entspricht. Diese Resultate sind nur vorläufige, sie werden in Kürze wiederholt und erweitert werden. Soweit ihnen eine Bedeutung beigemessen werden kann, scheinen sie anzuzeigen, dass einer dieser grünen Körper tatsächlich ein hohes Molekulargewicht besitzt, wie Recoura und Whitney glaubten, obwohl wenigstens einer derselben basischer ist, als diese Forscher annahmen.

Chemische Verzögerung der Hydrolyse.

Die vorangehenden Untersuchungen zeigen unzweideutig, dass wenigstens eine grüne lösliche basische Substanz durch die Hydrolyse des violetten Chromsalzes gefunden worden ist, und dass die Ausdehnung und Geschwindigkeit dieser Hydrolyse von der Temperatur abhängt.

Wenn dies tatsächlich so ist, so sollte die Neutralisation der durch Hydrolyse gebildeten Säure stark die Bildung der basischen Substanz begünstigen, während auf der andern Seite das Zufügen von mehr Säure diese Bildung verzögern sollte. Die erstere dieser Folgerungen ist schon als richtig nachgewiesen worden, sie bringt unberechenbare Umstände in die Arbeit von Whitney und Recoura. Die letztere bleibt noch zu beweisen.

Zu diesem Zweck wurden frisch bereitete Lösungen der violetten und einfach gekochten grünen Lösung von $^1/_{40}$-molarer Stärke zwischen vier Probierröhren verteilt, von denen jede 10 ccm enthielt. Zu jeder Probierröhre von jeder Farbe wurde 1 g Ammoniumchlorid gefügt, zu einer andern von jeder Farbe 1 g Natriumsulfat und zu einer dritten von jeder Farbe Schwefelsäure, während die vierte jeder Farbe unvermischt blieb. Eine jede wurde etwa bis zu gleichem Volumen verdünnt. Man liess alle im Laboratorium bei Temperaturen stehen, die von 20 bis 27° variierten. Am Ende einer Woche waren die violetten und grünen Röhren deutlich weniger verschieden als am Anfang, und die einen Überschuss an Säure enthaltende Röhre war unfraglich am stärksten violett gefärbt. Das Natriumsulfat schien sehr gering, und das Ammoniumchlorid ein wenig deutlicher die hydrolytische Wirkung zu unterstützen, wie nach der grünen Farbe der Lösungen geurteilt wurde. Indes sind diese Änderungen an Grösse untergeordnet und unwesentlich.

[1]) Die gemessenen Depressionen betrugen resp. 0·053° und 0·108° für Lösungen, die 0·0503 und 0·1156 Cr_2O_3 resp. ergaben.

Diese Versuche lieferten, obwohl sie nur qualitativ waren, den endgültigen Beweis, dass der Vorgang ein hydrolytischer ist.

In dieser Arbeit ist kein Versuch gemacht worden, die kolloidalen sauren Sulfate von Recoura und Whitney zu untersuchen, die durch Erhitzen des trockenen Salzes auf höhere Temperaturen bereitet werden. Diese führen in die theoretische Interpretation des Verhaltens des Chroms eine neue Komplikation ein; indessen ist von Whitney gezeigt worden, dass sie in Lösung unbeständig sind, weshalb sie sich wahrscheinlich an dem betrachteten Gleichgewicht nicht beteiligen.

Zusammenfassung.

Unsere Resultate, welche die besten der frühern Arbeiten mehr erweitern als ihnen widersprechen, mögen wie folgt zusammengefasst werden:

1. Es ist gezeigt worden, dass die direkte Ausbeute an violettem Chromsulfat aus Chromsäureanhydrid sehr vergrössert wird, wenn die reduzierende Reaktion bei tiefern Temperaturen stattfindet.

2. Man fand, dass violettes Chromsulfat in Atomverhältnissen durch Membranen dringt, während grünes Chromsulfat einen Überschuss an Schwefelsäure durch das Diaphragma passieren lässt. Dieses Resultat steht mit dem von van Cleef in Übereinstimmung und gibt Hydrolyse als Grund der Farbenänderung an.

3. Mit Hilfe der Zuckerinversion wurde gezeigt, dass der Endzustand und die Geschwindigkeit der Hydrolyse von der Temperatur abhängen.

4. Die durch die Hydrolyse gebildete Säure kann durch häufiges Schütteln mit einer Äther-Alkoholmischung oder durch Digerieren mit Chromoxyd entfernt werden. Auf diese Art wird die Hydrolyse beschleunigt.

5. Überschuss an Säure beschleunigt die Rückverwandlung zu Violett und verzögert die Bildung des grünen Salzes.

6. Die Bildung der grünen Sulfatverbindung erfordert Zeit, sei es bei doppelter Zersetzung des grünen Chlorids, sei es bei der Hydrolyse.

7. Bei 100° ist ein konstantes Resultat erreicht, wenn die mit Chromhydroxyd gesättigte Lösung das Atomverhältnis $Cr:(SO_4)$ hat; bei 20° ist das Verhältnis $Cr_5:(SO_4)_4$.

8. Die von Baryumsulfat aus grünen Chromlösungen eingeschlossene grüne Substanz scheint ebenfalls stark basisch zu sein.

9. Wanderungsgeschwindigkeitsversuche ergeben, dass kein Anion, Chrom enthaltend, in der grünen Lösung vorhanden ist.

10. Das Molekulargewicht einer dieser grünen Substanzen ist wahrscheinlich gross.

11. Alle diese Versuche stimmen darin überein, dass sie auf die Existenz eines grünen basischen Salzes hindeuten, in dem wenigstens 47 % des Säureradikals durch Hydroxyl ersetzt sind. Es ist möglich, dass mehrere Verbindungen von verschiedenem Grade der Hydrolyse existieren. Die in Freiheit gesetzte Säure scheint Schwefelsäure zu sein und nicht eine komplexe Säure. Es ist jetzt unmöglich, dem basischen Salz irgend eine bestimmte Formel zu geben. Weitere Untersuchungen sollen begonnen werden, um, wenn möglich, seine Struktur zu ermitteln, und um gleichfalls zu bestimmen, ob auch eine kolloidale Substanz in der hydrolysierten Lösung existiert oder nicht.

Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.

Von

W. Nernst.

In meinem Lehrbuch der theoretischen Chemie (dritte Aufl. S. 539, 1900) habe ich bereits angedeutet, dass unter gewissen Bedingungen sich Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen auf Diffusionsgeschwindigkeit zurückführen lassen. Zweck dieser Zeilen soll eine nähere Darlegung und Ausführung jener Bemerkungen sein.

Herr Erich Brunner hat in einer an diese Notiz sich anschliessenden Abhandlung die nachfolgenden Betrachtungen erweitert und vor allem einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen. Wenn die Theorie auch noch nach mehrern andern Richtungen hin weiter zu prüfen sein wird, so setzen die Resultate Herrn Brunners doch jetzt schon die Zulässigkeit der Theorie der Hauptsache nach ausser Zweifel.

1. Viele Tatsachen führen zu der Annahme, dass an der Grenzfläche zweier Phasen sich das Gleichgewicht zwischen ihnen ausserordentlich rasch herstellt. Auch theoretisch ist ein solches Verhalten insofern wohl von vornherein anzunehmen, als andernfalls an der Trennungsfläche zweier Phasen, also an unendlich benachbarten Punkten, merkliche Unterschiede des chemischen Potentials auftreten würden, die offenbar zu unendlich grossen Kräften und Reaktionsgeschwindigkeiten führen müssten. Dies bedeutet aber nichts anderes, als dass in jedem Augenblicke in unmittelbarer Nähe der Trennungsfläche das Gleichgewicht unendlich rasch sich herstellt. Nimmt man, was der Wahrheit näher kommen wird, die Trennungsfläche nicht als mathematisch scharf an, sondern stellt sich daselbst einen stetigen Übergang vor, so handelt es sich doch immerhin um Dimensionen von der Grössenordnung der Wirkungssphäre der Molekularkräfte, und wenn man dann auch nicht mehr von unendlichen Reaktionsgeschwindigkeiten wird sprechen können, so wird man immerhin solche von sehr hohem Betrage annehmen müssen, was natürlich praktisch auf dasselbe hinausläuft.

Das soeben dargelegte Prinzip haben meines Wissens zuerst Noyes und Whitney[1]) für den Fall der Auflösung fester Körper in einem Lösungsmittel ausgesprochen; sie nahmen nämlich an, dass an der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung in jedem Augenblicke Sättigung herrscht. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Kristalls wird hiernach also lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit des an der Grenzschicht in gesättigter Lösung befindlichen Stoffes in das Innere der Lösung hinein bedingt.

Haben wir es nicht mit einer blossen Auflösung, sondern mit einer chemischen Reaktion zu tun, wie z. B. der Auflösung von Magnesia in Säuren, so werden wir im Sinne des eingangs dargelegten Prinzips anzunehmen haben, dass auch unter diesen Umständen die Magnesia in jedem Augenblicke mit der Lösung im Gleichgewichte sich befindet, d. h. dass die Lösung in der nächsten Nähe der Magnesia an ihr gesättigt und daher schwach alkalisch ist. Die hierher diffundierende Salzsäure wird also an der Trennungsfläche völlig neutralisiert; die Auflösungsgeschwindigkeit der Magnesia hängt also lediglich von der Geschwindigkeit ab, mit der die Salzsäure an die Trennungsfläche von Magnesia und Lösung gelangt.

Diese Geschwindigkeit wird nun natürlich im allgemeinen von den mehr zufälligen geometrischen Verhältnissen und der Intensität der Konvektionsströme, welche den reinen Diffusionsvorgang unterstützen, im höchsten Masse abhängen. Um wohl definierte Verhältnisse zu haben, muss man daher für einfache geometrische Dimensionen und für eine konstante Rührung sorgen. Wenn die letztere hinreichend intensiv ist, so wird man annehmen können, dass die Lösung eine praktisch konstante Zusammensetzung gewinnt, und das Diffusionsgefälle wird sich auf eine dünne, dem festen Körper adhärierende Schicht von der Dicke δ konzentrieren. Ist F die Oberfläche der Magnesia und D der Diffusionskoeffizient der Salzsäure, so wird unter diesen Bedingungen in der Zeit dt die Salzsäuremenge $DF\frac{c}{\delta}dt$ zur Trennungsfläche diffundieren, weil ja die Konzentration der Salzsäure an der Trennungsfläche selber sehr klein gesetzt werden kann; natürlich geht die äquivalente Menge Magnesia während der Zeit dt in Lösung. Die einzige unbekannte Grösse ist also die Dicke der δ adhärierenden Flüssigkeit, die natürlich von Fall zu Fall wechseln und mit zunehmender Intensität der Rührung immer kleiner werden wird. Immerhin ist zu erwarten, dass bei konstant erhaltener Rührung wenigstens in verdünnten Lösungen δ bei ge-

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 689 (1897).

gebener Temperatur konstant sein wird, so dass es für eine gegebene Versuchsanordnung ein für allemal bestimmt werden kann. Damit werden aber die verschiedenartigsten Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen einer Berechnung in absolutem Masse zugänglich, wofür Herr Brunner in der nachfolgenden Arbeit Beispiele erbracht hat.

2. Genau die gleichen Betrachtungen und Formeln lassen sich auch auf elektrochemische Reaktionen übertragen, die ja ebenfalls den Reaktionsgeschwindigkeiten rein chemischer heterogener Systeme insofern vollkommen an die Seite zu stellen sind, als auch hier die eigentliche Reaktion an einer Trennungsfläche, nämlich der Berührungsfläche von Elektrode und Elektrolyt, sich abspielt. Dass sich auch die Theorie elektrochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten lediglich auf Diffusionserscheinungen zurückführen lässt, habe ich übrigens bereits früher schon gelegentlich[1]) angedeutet. Besonders einfach liegen die Verhältnisse in dem Falle, dass es sich um die Oxydation, Chlorierung etc. eines Nichtelektrolyts handelt. Bei hinreichender Spannung und unter der Voraussetzung, dass der betreffende Vorgang, wie etwa die Reduktion von Jod, glatt erfolgt, wird bei Anwendung einer Spannung, die ausreichend ist, um die Konzentration der betreffenden Substanz in der nächsten Nähe der Elektrode fortdauernd sehr klein zu erhalten, die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum nur von der Menge der zur Elektrode wandernden Substanz bedingt sein. Auch hier muss man, um wohl definierte Verhältnisse zu haben, vor allem für eine konstante Rührung sorgen. Die nähere Untersuchung gerade dieser Vorgänge erscheint besonders verlockend, weil man, wenn man sekundäre Prozesse ausschliesst, in der Bestimmung der Stromintensität ein sehr einfaches Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke besitzt.

Nehmen die reagierenden Substanzen an der Stromleitung teil, so ist natürlich ausser der Diffusion noch die elektrolytische Überführung in bekannter Weise zu berücksichtigen.

In neuerer Zeit ist häufig die bekannte van't Hoffsche Theorie der Ordnung einer Reaktion, d. h. die Schlussfolgerung vom Reaktionsverlauf auf die Zahl der reagierenden Moleküle, auch auf in heterogenen Systemen sich abspielende Reaktionen angewandt worden. Wenn man bedenkt, dass diese Theorie lediglich auf der Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses zweier oder mehrerer Moleküle im

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 267 (1900).

Gaszustande oder verdünnter Lösung beruht, so ist es ja ohne weiteres klar, dass die Theorie jeden Sinn verliert, sobald man sie auf heterogene Systeme überträgt, oder dass wenigstens dafür irgend eine theoretische Begründung nicht vorhanden ist.

Die vorstehenden Betrachtungen lehren aber wohl, dass die Übertragung der van't Hoffschen Theorie auf heterogene Systeme nicht nur gänzlich unmotiviert, sondern auch völlig unstatthaft ist, weil bei Reaktionen in heterogenen Systemen, soweit sie ausschliesslich oder auch nur teilweise an der Grenzfläche verschiedener Phasen sich abspielen, die Geschwindigkeit ganz oder teilweise von Diffusionsgeschwindigkeiten abhängt, die natürlich mit der Ordnung der Reaktion im allgemeinen gar nichts zu tun haben werden.

Ein spezieller Fall von heterogenen chemischen Reaktionen ist die in neuester Zeit vielfach untersuchte Beschleunigung durch Katalysatoren, wie Platinasbest, Bredigsche Lösungen u. dergl. Da diese Reaktionen wohl ausschliesslich an der Grenzfläche des Katalysators sich abspielen, so wird die Geschwindigkeit keineswegs durch den Mechanismus der betreffenden Reaktion, sondern wenn, was allerdings von vornherein nicht sicher ist, der Katalysator während des Reaktionsverlaufes konstante Beschaffenheit behält und zugleich mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit die betreffenden Substanzen an der Grenzfläche zur Reaktion bringt, auch hier lediglich durch die Diffusion der reagierenden Stoffe zum Katalysator bedingt werden.

Göttingen, August 1903.

gebener Temperatur konstant sein wird, so dass es für eine gegebene Versuchsanordnung ein für allemal bestimmt werden kann. Damit werden aber die verschiedenartigsten Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen einer Berechnung in absolutem Masse zugänglich, wofür Herr Brunner in der nachfolgenden Arbeit Beispiele erbracht hat.

2. Genau die gleichen Betrachtungen und Formeln lassen sich auch auf elektrochemische Reaktionen übertragen, die ja ebenfalls den Reaktionsgeschwindigkeiten rein chemischer heterogener Systeme insofern vollkommen an die Seite zu stellen sind, als auch hier die eigentliche Reaktion an einer Trennungsfläche, nämlich der Berührungsfläche von Elektrode und Elektrolyt, sich abspielt. Dass sich auch die Theorie elektrochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten lediglich auf Diffusionserscheinungen zurückführen lässt, habe ich übrigens bereits früher schon gelegentlich[1]) angedeutet. Besonders einfach liegen die Verhältnisse in dem Falle, dass es sich um die Oxydation, Chlorierung etc. eines Nichtelektrolyts handelt. Bei hinreichender Spannung und unter der Voraussetzung, dass der betreffende Vorgang, wie etwa die Reduktion von Jod, glatt erfolgt, wird bei Anwendung einer Spannung, die ausreichend ist, um die Konzentration der betreffenden Substanz in der nächsten Nähe der Elektrode fortdauernd sehr klein zu erhalten, die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum nur von der Menge der zur Elektrode wandernden Substanz bedingt sein. Auch hier muss man, um wohl definierte Verhältnisse zu haben, vor allem für eine konstante Rührung sorgen. Die nähere Untersuchung gerade dieser Vorgänge erscheint besonders verlockend, weil man, wenn man sekundäre Prozesse ausschliesst, in der Bestimmung der Stromintensität ein sehr einfaches Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke besitzt.

Nehmen die reagierenden Substanzen an der Stromleitung teil, so ist natürlich ausser der Diffusion noch die elektrolytische Überführung in bekannter Weise zu berücksichtigen.

In neuerer Zeit ist häufig die bekannte van't Hoffsche Theorie der Ordnung einer Reaktion, d. h. die Schlussfolgerung vom Reaktionsverlauf auf die Zahl der reagierenden Moleküle, auch auf in heterogenen Systemen sich abspielende Reaktionen angewandt worden. Wenn man bedenkt, dass diese Theorie lediglich auf der Berechnung der Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses zweier oder mehrerer Moleküle im

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 267 (1900).

Gaszustande oder verdünnter Lösung beruht, so ist es ja ohne weiteres klar, dass die Theorie jeden Sinn verliert, sobald man sie auf heterogene Systeme überträgt, oder dass wenigstens dafür irgend eine theoretische Begründung nicht vorhanden ist.

Die vorstehenden Betrachtungen lehren aber wohl, dass die Übertragung der van't Hoffschen Theorie auf heterogene Systeme nicht nur gänzlich unmotiviert, sondern auch völlig unstatthaft ist, weil bei Reaktionen in heterogenen Systemen, soweit sie ausschliesslich oder auch nur teilweise an der Grenzfläche verschiedener Phasen sich abspielen, die Geschwindigkeit ganz oder teilweise von Diffusionsgeschwindigkeiten abhängt, die natürlich mit der Ordnung der Reaktion im allgemeinen gar nichts zu tun haben werden.

Ein spezieller Fall von heterogenen chemischen Reaktionen ist die in neuester Zeit vielfach untersuchte Beschleunigung durch Katalysatoren, wie Platinasbest, Bredigsche Lösungen u. dergl. Da diese Reaktionen wohl ausschliesslich an der Grenzfläche des Katalysators sich abspielen, so wird die Geschwindigkeit keineswegs durch den Mechanismus der betreffenden Reaktion, sondern wenn, was allerdings von vornherein nicht sicher ist, der Katalysator während des Reaktionsverlaufes konstante Beschaffenheit behält und zugleich mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit die betreffenden Substanzen an der Grenzfläche zur Reaktion bringt, auch hier lediglich durch die Diffusion der reagierenden Stoffe zum Katalysator bedingt werden.

Göttingen, August 1903.

Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.

Von

Erich Brunner.

(Auszug aus der Göttinger Dissertation 1903.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

Abkürzungen: AG = Auflösungsgeschwindigkeit. RG = Reaktionsgeschwindigkeit. DK = Diffusionskoeffizient(en). Kz = Konzentration(en).

Einleitung.

Herr Prof. Nernst hat in der dieser Arbeit voranstehenden Notiz die meiner Dissertation zugrunde liegende Theorie in den Grundzügen entwickelt, ich lasse nun den Inhalt der Dissertation etwas verkürzt folgen.

Zunächst muss ich auf den Fall der einfachen „physikalischen" Auflösung eines festen Körpers in einem Lösungsmittel näher eingehen, weil alle Betrachtungen dabei zugleich grundlegend sind für die den eigentlichen Gegenstand meiner Arbeit bildenden Fälle von chemischen und elektrochemischen Reaktionen in heterogenen Systemen.

Die erste mir bekannt gewordene Untersuchung über (physikalische) AG[1]) fester Körper ist die von A. Noyes und W. Whitney[2]). Ihren Grundgedanken will ich wörtlich anführen: „Man kann sich vorstellen, dass die feste Substanz stets mit einer unendlich dünnen Schicht ihrer gesättigten Lösung umgeben ist, und dass der Vorgang in einer Diffusion aus dieser Schicht in den übrigen Teil der Lösung besteht, welche Lösung durch die Umrührung homogen gehalten wird. Dann wird offenbar nach dem bekannten Diffusionsgesetz die AG proportional sein der Differenz zwischen der Kz der gesättigten und derjenigen der zur Zeit vorhandenen Lösung." Die Auflösung folgt danach der Gleichung[3]):

$$\frac{dx}{dt} = A' \, (C - c), \tag{1}$$

wo x die schon gelöste Menge, A' eine Konstante, C die Kz der Sätti-

[1]) Siehe Abkürzungen (vorm. Text).

[2]) Diese Zeitschr. **23**, 689 (1897).

[3]) Die Bezeichnungen sind nicht die von Noyes und Whitney.

gung, c die im Augenblick in der homogenen Lösung herrschende ist. Ich werde in Zukuft c die „Aussenkonzentration" (abgekürzt Aussenkz), das Volumen der Lösung dass „Aussenvolumen" und $C-c$ die Sättigungsdifferenz" nennen. x kann ich durch c ausdrücken, es ist offenbar $x = c.v$, wo v das Aussenvolumen. v zähle ich in ccm, um beim absoluten Mass zu bleiben. Ich habe also $\frac{dc}{dt} = \frac{A'}{v}(C-c)$ oder integriert und für $t = 0$ $c = 0$ gesetzt: $A' = \frac{v}{t} \ln \frac{C}{C-c}$ oder, um mit dekadischen Logarithmen zu rechnen: $A = \frac{v}{t} \log \frac{C}{C-c}$[1]). Die Konstanz von A fanden die Verfasser bei der Auflösung von Benzoesäure und Bleichlorid in Wasser gut bestätigt.

Doch war bei ihren Versuchen zwar dafür gesorgt, dass die Oberfläche für einen Versuch konstant war, aber nicht dafür, dass sich die Grösse der Oberfläche angeben liess. Das taten L. Bruner und St. Tołłoczko[2]). Sie fanden die Formel von N. und W. an einer grössern Zahl von Substanzen bestätigt (aromatische Säuren, Azetanilid, Gips). Sie führen noch ein wichtiges Argument für die Auffassung als Diffusionsvorgang an: Es kommt nicht auf die wahre Grösse der Oberfläche an, sondern wenn die anfangs glatten Flächen rauh geworden sind, so ändert sich trotz der starken Vergrösserung der Oberfläche die Konstante A nicht. Es sind also „nur die quadratischen Dimensionen der Oberfläche und nicht ihre mikroskopische Beschaffenheit von Belang", wie es sein müsste, wäre der Verlauf von einem Vorgang in der Oberfläche abhängig.

Der Einfluss verschiedener Rührgeschwindigkeit war von den Genannten noch nicht quantitativ untersucht worden. Daher regte mich Herr Prof. Nernst dazu an, zunächst diese Lücke auszufüllen.

Versuchsanordnung.

Sämtliche Versuche, auch die chemischen und elektrochemischen, führte ich in folgendem Apparat aus, der dem von Bruner und Tołłoczko im wesentlichen nachgebildet ist: Ein viereckiger Wasserthermostat wurde mit Hilfe eines Bunsenschen Regulators (Ausdehnungsflüssigkeit: Chloroform, mit Chlorcalciumlösung überschichtet) auf 20

---

[1]) Mit log bezeichne ich stets den Briggischen Logarithmus.

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 283 (1900). Neuerdings haben die Verff. weitere Arbeiten über denselben Gegenstand veröffentlicht (Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 314 u. **35**, 23).

oder 30° gehalten. Die Abweichungen von diesen Temperaturen überstiegen selten 0·1°, die Genauigkeit hätte sich wohl noch vergrössern lassen, aber auch Schwankungen von 0·2° verursachen noch keine so grossen Abweichungen der Resultate voneinander wie andere Fehlerquellen. Im Thermostaten stand auf einem hineingehängten Drahtnetz das Versuchsgefäss, ein Becherglas von 12·5—13·5 cm Durchmesser (s. die schematische Fig. 1), das mit 0·8—1·2 l Flüssigkeit, zu etwa einem Drittel der Höhe, gefüllt war. Der Rührer war ein senkrechter Glasstab mit vier schräg gestellten Glasflügeln, die aber der senkrechten Stellung bedeutend näher waren als der wagerechten, und wurde durch einen mit einer kleinen Gasflamme geheizten Heissluftmotor getrieben. Dieser treibt noch ein Rührwerk, das das Wasser des Thermostaten in Bewegung hält, damit es überall dieselbe Temperatur hat, und insbesondere der Wärmeausgleich mit der Flüssigkeit im Becherglas so schnell erfolgt, dass diese bei Reaktionen mit Wärmeänderung keine andere Temperatur annimmt. Auf dem Boden liegt, in seiner Stellung festgehalten, der bei den einzelnen Versuchen zu beschreibende (hier willkürlich gezeichnete) Träger der Substanz[1]), resp. einer Elektrode. Die wirksame Fläche ist stets ein horizontal nach oben liegender Kreis von 5 cm Durchmesser, der also den grössten Teil des Halbmessers des Glases einnimmt, und ist von den untern Flügelrändern etwa 1 cm entfernt.

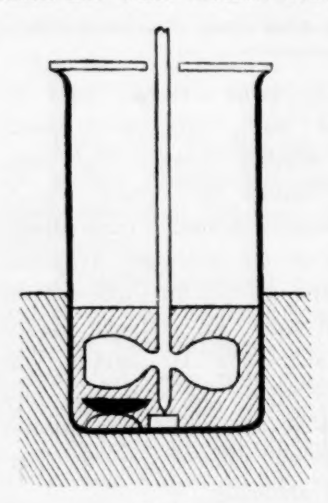


Fig. 1.

Mit diesem Apparat wiederholte ich zuerst die Versuche über die

Auflösungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in Wasser.

Ich wählte wieder diese ziemlich schwer lösliche Substanz (die gesättigte Lösung bei 20° ist 0·024-norm.), nicht nur um zu schnelle Korrosion zu vermeiden, sondern auch, damit die gesättigte Lösung noch als „verdünnte Lösung“ gelten kann und keine merklich andere innere Reibung hat als reines Wasser. Die Säure wurde in einem Reagensglase geschmolzen und wie bei Br. und T. auf einen Porzellan-

[1]) Bruner und Tołłoczko befestigen die Substanz am Rührer.

tiegeldeckel gegossen, dessen innerer Durchmesser aber 5 cm, bedeutend grösser als bei jenen, war. Nach dem Erkalten löste sich regelmässig die Substanz vom Deckel ab, sie wurde mit Siegellack wieder daran befestigt und die nunmehr über die Ebene des Deckelrandes ragenden Teile mit Messer und Sandpapier abgerieben. Die Fläche zeigte auch dann noch eine deutlich kristallinische Struktur. Der Tiegeldeckel wurde zur Beschwerung und Erhöhung auf einem geeignet geformten, lackierten Bleiblech befestigt. Während des Versuchs entnahm ich in geeignet gewählten Abständen ohne Unterbrechung des Rührens mit einer Pipette Proben von 20 ccm[1]) und titrierte sie mit etwa $^1/_{20}$-norm. Barytlauge und Phenolphtaleïn. Von Zeit zu Zeit, meist zwischen je zwei Proben einmal, zählte ich die Umdrehungen des Motors während einer halben Minute, denn er besass keinen Regulator, und daher schwankte die Geschwindigkeit etwas.

Als Formel zur Berechnung der Auflösungskonstanten gab ich vorhin an: $A = \frac{v}{t} \log \frac{C}{C-c}$. Dieser bei den zahlreichen Prozessen mit derselben Form des Verlaufs, wie z. B. bei den monomolekularen Reaktionen in homogenen Systemen, meist angewandten Formel ziehe ich aus verschiedenen Gründen die zwischen je zwei Proben oder, wie ich mich meist ausdrücken werde, über ein Intervall integrierte Formel:

$$A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{C-c_1}{C-c_2} \qquad (2)$$

vor. c_1 und c_2 sind die Kz zweier aufeinander folgender Proben, Δt die Zeit zwischen ihnen. v ist stets das während dieses Intervalls wirklich vorhandene Volumen, und es kann daher bei jeder Entnahme beliebig vermindert werden. Das erste Δt rechnet erst von der ersten Probe ab, die entnommen wird, sobald die Rührgeschwindigkeit konstant geworden ist, und weicht die Zahl stark von den andern ab, so wird sie einfach verworfen und hat auf die folgenden keinen Einfluss. Zwar sehen die Zahlen weniger übereinstimmend aus als nach der andern Formel, doch geben sie ein weit richtigeres Mass für die wirkliche Übereinstimmung. Z. B. tritt eine infolge einer Störung abweichende Zahl, wie sie namentlich am Ende eines Versuchs infolge von starker Korrosion der Substanz vorkommen, deutlich hervor, während durch die andere Formel die Abweichung verwischt wird.

Ich fand nun sowohl bei 20° als bei 30° die Konstante A genau

[1]) 20 ccm wurden bei sämtlichen Titrationen der Arbeit verwendet, wo nicht etwas anderes ausdrücklich angegeben ist.

proportional der Rührgeschwindigkeit[1]), die ich zwischen 90 und 240 Umdrehungen in der Minute variierte. Später wurde ich aber misstrauisch gegen diese Zahlen, denn die Ritze zwischen Deckelrand und Substanz, die nach dem Festsiegeln entstehen musste, vergrösserte sich während der Versuche schnell und ungleichmässig. Ich wiederholte daher die Versuche, indem ich diese Ritze von vornherein mit Paraffin ausfüllte. Die Resultate sind in Tabelle 1 mitgeteilt. Für alle Tabellen der Arbeit gilt folgendes:

Die Oberfläche ist, wo nicht besonders angegeben, hinreichend genau 20 qcm. Δt ist die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Proben in Minuten, n die Umdrehungszahl des Rührers, v das Volumen der Lösung in ccm.

Als Einheit der Kz benutze ich meist die millinormale (1 Äquivalent in 1000 l, abgekürzt mln), und zwar stets aufs Äquivalent-, nicht aufs Molekulargewicht bezogen. Unter dem log sind c_1 und c_2 die jedesmal eine halbe Zeile höher, bezw. tiefer stehenden Werte von c.

Tabelle 1.

Auflösung von gegossener Benzoesäure in Wasser bei 20°.

$F = 18.5$ qcm. $C = 24.3$ mln.

Δt	n	c (mln)[2])	v	$A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{C-c_1}{C-c_2}$
		0·75		
12	145		1020	2·05
		2·05		
15	148		1000	2·30
		3·75		
13·3	145		980	2·05
		5·05		
12			960	1·85
		6·05		
14·2	140		940	2·45
		7·50		
12·8	140		920	2·10
		8·60		
18	147		900	2·45
		10·30		
	Mittel 144			Mittel 2·18

Da die Fläche fast immer 20 qcm ist, so rechne ich die Zahlen A nicht auf 1 qcm um, sondern da, wo sie davon abweicht, auf 20 qcm. Dann wird aus dem Mittelwert 2·18: **2·35**.

[1]) Vgl. hierzu die neueste Arbeit von Br. und T.: Zeitschr. f. anorg. Chem. **35**, 23.

[2]) Etwa 2·5 mln Kz verbraucht 1 ccm Titrierflüssigkeit auf die verwendete Menge 20 ccm der Lösung. Schätze ich den mittlern Titrierfehler auf 0·02 ccm, so ist der mittlere Fehler der hier angeführten Zahlen 0·05, und auf Vielfache dieses Betrages sind sie auch abgerundet. Bei allen spätern Tabellen verfahre ich entsprechend.

Die übrigen Versuche seien etwas summarischer mitgeteilt:

Tabelle 2.

Auflösung von gegossener Benzoesäure bei 20°.

F überall 20 qcm.

1. In Wasser:
   $C = 24{\cdot}3$ mln. $c = 0{\cdot}6$—7 mln [1]. $n = 202$.
   $A = 2{\cdot}60$ 2·45 2·60 2·75 2·70. Mittel **2·63**.
2. In 30 mln Magnesiumbenzoatlösung [2]:
   $c = 2$—13 mln. $n = 177$.
   $A = 2{\cdot}35$ 2·40 2·95 3·15 2·95. Mittel **2·75**.

Genau lässt sich aus diesen Versuchen der Einfluss der Rührgeschwindigkeit nicht berechnen, jedenfalls steigt die AG schwächer als proportional der Rührgeschwindigkeit, und aus der Analogie mit andern von mir untersuchten Reaktionen ist als sicher zu betrachten, dass auch hier die AG der Potenz $^2/_3$ der Rührgeschwindigkeit proportional ist.

Um vergleichbare, vom Einfluss der Rührgeschwindigkeit unabhängige Zahlen zu geben, reduziere ich die A nicht nur eventuell auf die Oberfläche 20, sondern auch auf die mittlere Umdrehungszahl 150 mit Hilfe der eben genannten Abhängigkeit (d. h. ich multipliziere sie mit $(150/n)^{2/3}$ und nenne die so erhaltenen Zahlen A_r.

Tabelle 1 liefert $A_r = 2{\cdot}40$, Tabelle 2 : 2·10 und 2·45. Das Mittel der drei Zahlen ist $A_r =$ **2·30**. Ohne Randschutz war A_r [3]) durchschnittlich um 20% grösser, und das stärkere Ansteigen mit der Rührgeschwindigkeit in diesem Falle zeigt, dass der durch vermehrte Randauflösung entstandene Fehler bei grosser Rührgeschwindigkeit beträchtlich grösser war als bei kleiner; das spricht dafür, dass er durch mechanisches Losreissen bedingt war. Übrigens änderte ich da und später die Rührgeschwindigkeit nur zwischen 110 und 205, um das Übertragungsrad nicht wechseln zu müssen. In andern Apparaten ist vermutlich der Einfluss der Rührgeschwindigkeit ein etwas anderer.

Was die absolute Grösse der Zahlen betrifft, so sind sie pro qcm bei 200 Umdrehungen (soviel betrug die Rührgeschwindigkeit bei den beiden andern) etwa doppelt so gross als die von Br. und T.; das erklärt sich leicht dadurch, dass sie die Substanz am Rührer befestigen. Dabei ist eine geringere Relativbewegung zwischen ihr und der Flüssig-

[1]) d. h. c stieg während des Versuchs von 0·6 auf 7.

[2]) Aus einem später zu ersehenden Grunde. Die Löslichkeit der Benzoesäure in dieser Lösung ist infolge Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation etwas kleiner.

[3]) Hier natürlich als $A.150/n$ berechnet.

keit zu erwarten, als wenn die Substanz am Boden festliegt, denn es ist anzunehmen, dass die Flüssigkeit stärker dem Rührer folgt, als an den glatten Gefässwänden haftet. Dagegen sind die Zahlen Druckers (der in der S. 654 genannten Arbeit auch diese Versuche wiederholt) etwa zwölfmal so gross wie meine; er befestigt die Substanz auch am Rührer, verhindert aber das Wasser, ihm zu folgen, indem er ein am Gefäss befestigtes Blech eintauscht.

Dieser Vergleich zeigt, wie sehr es ausser der Rührgeschwindigkeit auf die Art der Bewegung ankommt. Es ergibt sich die Notwendigkeit, bei Anstellung von irgend welchen Geschwindigkeitsversuchen in heterogenen Systemen, die mit andern Versuchen vergleichbar sein sollen, den Apparat zu eichen, indem man z. B. die AG der Benzoesäure in diesem Apparat bestimmt.

Doch hatten kleinere Änderungen keinen in Rechnung zu ziehenden Einfluss auf die AG: wenn das Gefäss durch eins von etwas anderer Grösse ersetzt wurde, oder wenn die Entfernung zwischen Substanz und Rührerflügeln geändert wurde, oder wenn die Substanz so weit aufgelöst war, dass sie von den Rändern des Tiegeldeckels überragt wurde. Die geringe Empfindlichkeit gegen solche Faktoren erhöht die Reproduzierbarkeit der Versuche bedeutend.

Zur Ermittlung des Einflusses der Temperatur wurde folgender Versuch mit Randschutz gemacht:

$$C = 32{\cdot}8, \quad c = 8-17. \quad n = 159.$$

$$A = 3{\cdot}18 \quad 3{\cdot}16 \quad 3{\cdot}82 \quad 2{\cdot}91 \quad 3{\cdot}57 \quad 4{\cdot}03 \quad 3{\cdot}83. \quad \text{Mittel } 3{\cdot}50. \quad A_r = 3{\cdot}35.$$

Bei 20° war $A_r = 2{\cdot}30$. Die Konstante (aus der ja der Einfluss der vermehrten Löslichkeit eliminiert ist) steigt also bei Erhöhung der Temperatur von 20° auf 30° aufs 1·45fache. Bei den Versuchen ohne Randschutz war es durchschnittlich das 1·6fache. Halten wir 1·5 fest, so ist der Temperaturkoeffizient zwischen 20° und 30° 5%. Da der des DK von starken Elektrolyten nur etwa 2·5% beträgt, und der der Benzoesäure jedenfalls nicht erheblich mehr, so ist als ziemlich sicher zu betrachten, dass bei Erhöhung der Temperatur die adhärierende Schicht und damit der Diffusionsweg infolge Abnehmen der innern Reibung des Wassers verkleinert wird.

Wie man sich nun nach der dieser Abhandlung vorangestellten Notiz den Vorgang in der Nähe der Oberfläche zu denken hat, zeigt Fig. 2. Abszisse ist die Entfernung s von der Oberfläche des festen Körpers, der durch die Schraffierung links angedeutet ist, Ordinate die räumlich variable Kz $\bar{c}$. Ist δ die Schicht, auf die sich das Diffusions-

gefälle beschränkt, so stellt AB den Abfall der Kz von der Sättigung C auf die Aussenkz c dar; von B an bleibt $\bar{c}$ konstant gleich c.

Die Formel lässt sich nunmehr als strenge Diffusionsformel schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = -DF\frac{\partial \bar{c}}{\partial s} \tag{3}$$

(x die schon gelöste Menge, D der DK, F die Fläche). Hier ist, wie aus der Figur ersichtlich:

$$-\frac{\partial \bar{c}}{\partial s} = \frac{C-c}{\delta},$$

also:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DF}{\delta}(C-c), \tag{4}$$

das ist die Gleichung (1) (S. 56) mit DF/δ statt A'. Die auf die Flächeneinheit bezogene Auflösungskonstante ist also nicht D, wie Br. und T. behaupten, sondern D/δ. Da δ nur von Rührgeschwindigkeit und Temperatur abhängt, nicht aber von der Substanz

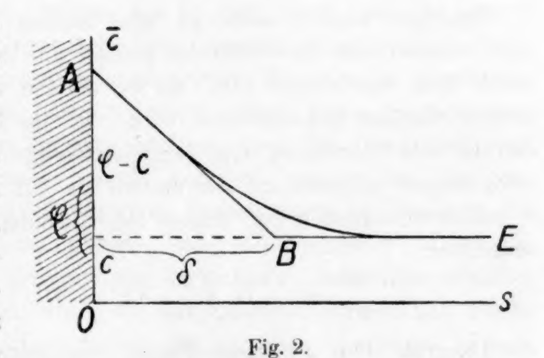


Fig. 2.

und der Lösung (sofern deren innere Reibung von der des Wassers nicht merklich verschieden ist), kann ich aus der Beobachtung der AG irgend einer Substanz δ für alle Fälle berechnen. Aus meinen Benzoesäureversuchen folgt für die mittlere Rührgeschwindigkeit 150 und 20° $\delta =$ 0·02 mm, eine nicht unwahrscheinliche Grösse.

Tatsächlich liegen die Verhältnisse natürlich etwas komplizierter. Der Übergang von der Schicht, wo völlige Ruhe herrscht, und der Ausgleich nur durch Diffusion erfolgt, zur Aussenlösung, wo er nur durch die Konvektion geschieht, wird sich allmählich vollziehen durch eine Schicht hindurch, wo mit zunehmender Entfernung die Konvektion einen immer grössern Anteil gewinnt, und daher ein immer kleineres Kz-Gefälle ausreicht, um dieselbe Menge zu befördern, kurz die gebrochene Linie ABE ist durch eine stetig gekrümmte Kurve (etwa die in Fig. 2 gezeichnete) zu ersetzen.

Als Annäherung bleibt die einfache Theorie natürlich brauchbar, man kann aber auch dann mit der „Diffusionsschicht" δ rechnen, wenn man die kompliziertere Auffassung berücksichtigt: dann definiert man

δ so, dass Gleichung (4) gilt. Dazu brauche ich bloss in A die Tangente an die Kurve zu ziehen bis zum Schnittpunkt B mit der Verlängerung des wagerechten Teils der Kurve. Die Entfernung dieses Punktes von OA ist dann das in Gleichung 4 einzusetzende δ, denn sie erfüllt die Bedingung: $-\frac{\partial c}{\partial s} = \frac{C-c}{\delta}$ (der Differentialquotient an der Oberfläche, in A genommen).

Ob dies δ nur von der Temperatur und Rührgeschwindigkeit abhängt, lässt sich von vornherein nicht sagen. Dass es unabhängig von der Sättigungsdifferenz ist, beweisen die Versuche, indem A während eines Versuches konstant ist, und es lässt sich auch theoretisch vorhersagen.

Dagegen kann δ nicht an allen Stellen der Oberfläche dasselbe sein, sondern das Kz-Gefälle ist grösser auf der Seite, wo die Lösung frisch über den Körper tritt, als wo sie ihn verlässt, indem sie beim Drüberstreichen konzentrierter wird. In der Tat beobachtete ich bei den meisten Versuchen eine ungleichmässige Abnutzung der Körper, etwa doppelt so stark auf der erstern als auf der letztern Seite[1]). Da δ örtlich verschieden ist, müsste ich Gleichung (3) und (4) eigentlich schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = -D\int\frac{\partial c}{\partial s}\,dF = D(C-c)\int\frac{dF}{\delta},$$

die Integrale über die ganze Fläche genommen.

Aus der örtlichen Verschiedenheit von δ folgt auch, dass die AG nicht streng der Oberfläche proportional ist. Da eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse zu weit vom Hauptthema abliegt, habe ich ihren Einfluss dadurch eliminiert, dass ich in dieser Arbeit überall Flächen von derselben Form und Grösse nahm. War die Fläche einmal von etwas anderer Grösse, so brachte ich die entsprechende Korrektion unter Annahme der Proportionalität an.

Auch vom DK kann δ nicht ganz unabhängig sein. Denke ich mir ein stationäres Kz-Gefälle und plötzlich den DK vergrössert, so wird dieses Gefälle durch vermehrte Diffusion verkleinert oder δ vergrössert werden, und daraus folgt, dass die AG schwächer als proportional mit dem DK zunimmt. Diesen Schluss konnte ich wegen ungenügender Angaben in der Literatur über die in Betracht kommen-

[1]) Bei meiner Anordnung ist ausserdem zu erwarten, dass die Strömungsgeschwindigkeit auf der der Wand des Becherglases zugekehrten Seite grösser als auf der Innenseite ist und dadurch erstere Seite schneller gelöst wird als letztere. Auch das bestätigte sich durch ungleichmässige Abnutzung.

den DK nicht prüfen, doch deutet ein Resultat auf seine Richtigkeit (siehe Seite 78).

War die Korrosion der Oberfläche so stark geworden, dass sich grössere Vertiefungen gebildet hatten (ein mm und mehr tief), so vergrösserten sich diese weiter unter starkem Ansteigen der AG; es scheint danach, dass die Bewegung in solche Vertiefungen stark eindringt, während blosse Rauhigkeit, wie schon gesagt, und wie auch meine Versuche bestätigen, keine Änderung bedingt.

Ist die Auflösung eines Stoffes mit einer Änderung des Molekularzustandes, wie z. B. einer Hydratation, verbunden, so findet diese Umwandlung zwar wohl stets erst in der Lösung, aber meist so schnell statt, dass schon an der Grenzfläche Gleichgewicht zwischem dem direkt gelösten Stoff und dem Umwandlungsprodukt, also eine im gewohnten (weitern) Sinne gesättigte Lösung besteht. Doch kann die Umwandlung gelegentlich auch so langsam erfolgen, dass ihre Geschwindigkeit Einfluss auf den zeitlichen Verlauf hat. So scheint bei der von Drucker untersuchten Auflösung von Arsentrioxyd in Wasser[1]) die Hydratation so langsam zu erfolgen, dass die Noyes-Whitneysche Formel nicht gilt. Die Beobachtung Druckers, dass in verdünnten Säure- und Alkalilösungen, worin die Löslichkeit nicht merklich erhöht ist, die AG bis zum dreissigfachen Betrag, der in reinem Wasser steigt, würde sich dann durch katalytische Beschleunigung der Hydratation erklären.

Allgemeine Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen.

Bevor ich endgültig auf die in der Notiz von Herrn Prof. Nernst besprochene Art von Reaktionen in heterogenen Systemen eingehe, will ich ihnen eine andere Art gegenüberstellen. Von den dreierlei Vorgängen, auf die sich alle Reaktionen in heterogenen Systemen zurückführen lassen: 1. Übertritt von Stoffen durch die Grenzfläche, 2. chemische Reaktionen in einer der beiden Phasen, 3. Diffusion von Stoffen zur Grenzfläche und von ihr weg, finden erstere nach der Nernstschen Annahme stets so schnell statt, dass sie auf den zeitlichen Verlauf des Prozesses keinen Einfluss haben. Ist nun die chemische Reaktionsgeschwindigkeit so klein, dass die übertretenden Stoffe Zeit haben, sich

[1]) Diese Zeitschr. **36,** 201 u. 693 (1901).

in der ganzen Reaktionsphase gleichmässig zu verteilen, so ist das Resultat unabhängig von der Geschwindigkeit der Bewegung, wenn diese nur hinreichend gross ist, damit die gleichmässige Verteilung auch eintritt. Ein solcher Fall ist der von Goldschmidt[1]) behandelte: Verseifung von in Benzol gelösten Estern durch wässerige Säurelösung. Die Reaktion findet hier praktisch nur in der wässerigen Phase statt, und zwar so langsam, dass bei kräftigem Schütteln sowohl der Ester als die Verseifungsprodukte in beiden Phasen gleichmässig verteilt und zwischen beiden Phasen im Verteilungsgleichgewicht sind. Die aus der bekannten Verseifungsgeschwindigkeit in der wässerigen Lösung und den Verteilungskoeffizienten der beteiligten Stoffe zwischen Benzol und Wasser berechnete Verseifungsgeschwindigkeit im heterogenen System findet Goldschmidt vorzüglich durch den Versuch bestätigt.

Am häufigsten dürfte dieser Fall bei Reaktionen zwischen Gasen und festen oder flüssigen Körpern konstanter Zusammensetzung sein, denn in Gasen sind die DK ungefähr 10000 mal so gross als in Wasser, die Reaktionen aber häufig nicht schneller. Ein Beispiel ist die von Bodenstein[2]) untersuchte Bildung von H_2S aus den Elementen bei Gegenwart von flüssigem Schwefel, wo die gasförmige Reaktionsphase dauernd mit Schwefeldampf gesättigt ist.

Verläuft dagegen der chemische Prozess hinreichend schnell, so hängt der zeitliche Verlauf nur von den Diffusionsgeschwindigkeiten ab, und dann ist die RG stark abhängig von der Flüssigkeitsbewegung. Die Untersuchung der Abhängigkeit einer RG im heterogenen System von der Rühr-, Schüttel- oder Gasdurchleitungsgeschwindigkeit kann daher ein wichtiges Kriterium dafür sein, wie sich der Anteil der Geschwindigkeit chemischer Prozesse am zeitlichen Verlauf zu dem der Diffusionsgeschwindigkeiten verhält. Sehr lehrreich hierfür ist der von Bigelow[3]) untersuchte Fall der Oxydation von gelöstem Natriumsulfit durch Luftsauerstoff, der beide Grenzfälle und die Übergänge umfasst. Von unserer Art von Reaktionen, wo es auf die Diffusion ankommt, sind besonders einfach Reaktionen zwischen einem festen Körper (z. B. $Mg(OH)_2$) und einer Lösung, die einen Stoff S (z. B. eine Säure) in einer Kz c enthält, die gross ist gegen die, in der er mit dem festen Körper im Gleichgewicht ist. Ich muss hier noch besonders vor der missverständlichen Auffassung der Nernstschen Theorie warnen, als müsse dies Gleichgewicht notwendig an der Ober-

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 235 (1899).
[2]) Diese Zeitschr. **39**, 315 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **26**, 493 (1898).

fläche bestehen. Notwendig nach dieser Theorie ist nur, dass an der Oberfläche eine gesättigte Lösung des festen Körpers vorhanden ist, diese braucht aber nicht ihrerseits im chemischen Gleichgewicht mit dem gelösten Stoff S zu sein. Dies ist nur dann der Fall, wenn die Reaktion, durch die sich dies Gleichgewicht herstellt, schnell gegenüber dem Ausgleich durch Diffusion erfolgt. Das haben wir aber bei reinen Ionenreaktionen, wie der zwischen Magnesialösung und einer Säure, stets anzunehmen. Dann ist also die RG einfach die Geschwindigkeit, mit der der Stoff S zur Grenzfläche diffundiert[1]). Somit gilt auch hier die Gleichung (3) (Seite 63): $\frac{dx}{dt} = -DF\frac{\partial \bar{c}}{\partial s}$, wo x die gelöste Menge des Stoffes S, $\bar{c}$ seine räumlich variable Kz, D sein DK, das übrige wie dort. Hier ist im Gegensatz zu dort $\frac{dx}{dt}$ negativ, indem der Stoff S aus der Lösung verschwindet, und $\frac{\partial \bar{c}}{\partial s}$ positiv. Wenn ich mir wieder die Kz in einer Schicht δ linear von Null, dem Wert, den sie in unserm Beispiel dem Gleichgewicht entsprechend an der Oberfläche hat, auf c steigend denke, so wird der Wert dieses Differentialquotienten c/δ. Also tritt an Stelle der Gleichung (4): $\frac{dx}{dt} = \frac{DF}{\delta}(C - c)$ die schon von Herrn Prof. Nernst in seiner Notiz aufgestellte Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{DF}{\delta}\cdot c. \tag{4a}$$

Danach ist die RG der Aussenkz des Stoffes S proportional und völlig unabhängig von der chemischen Natur des festen Körpers, die natürlich keinen Einfluss auf δ hat[2]). Hierher gehören auch die später zu behandelnden elektrochemischen Reaktionen. Von der Natur des Stoffes S kommt nur sein DK in Betracht, und die Formel (4a) gestattet, die Geschwindigkeit jeder chemischen oder elektrochemischen Reaktion der besprochenen Art zu berechnen, sobald man auf irgend eine Weise δ für die betreffende Anordnung, Rührgeschwindigkeit, Oberfläche und Temperatur ermittelt hat. Das ist aber, wie wir sahen, durch Messung der physikalischen AG eines Stoffes in Wasser möglich. Da δ vielleicht noch vom DK abhängt, so wählt man am besten einen Stoff von demselben DK, also am einfachsten den Stoff S selbst.

[1]) Voraussetzung dafür ist noch, dass der feste Stoff als solcher so wenig löslich ist, dass er sich nicht merklich an der Diffusion beteiligt (vergl. später).

[2]) Allerdings scheint die Oberflächenbeschaffenheit in gewissen Fällen Einfluss auf δ zu haben, vergl. später.

Dann ist in Gleichung (4) und (4a) DF/δ identisch, und sie unterscheidet sich nur noch in $C-c$ und $-c$. Also ist die AG eines festen Körpers S in reinem Wasser zugleich die RG einer gesättigten Lösung von S mit einem festen Körper, an dessen Oberfläche die Kz von S praktisch Null ist; bei Lösungen beliebiger Kz ist die Konstante $A' = DF/\delta$ für beide Vorgänge dieselbe, und dasselbe gilt auch für die Konstanten der integrierten Formeln, $A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{C-c_1}{C-c_2}$ (Gl. (2), S. 59) in jenem:

$$A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{c_1}{c_2} \tag{2a}$$

in diesem Falle. (A' ist wieder $= 2\cdot3026\ A$.)

Die Strenge dieses Resultats ist nicht an die ungenaue Annahme eines linearen Kz-Gefälles gebunden, auch das S. 64 definierte δ ist in beiden Fällen gleich, wofür ich den Beweis nur durch Fig. 3 andeuten will. (Die gestrichelte Kurve bezeichnet den örtlichen Kz-Verlauf bei der Auflösung der Benzoesäure[1]), die ausgezogene den bei der Auflösung der Magnesia in Benzoesäure.) Ich kann auch sagen: Der Diffusionsweg ist in beiden Fällen derselbe, nämlich nicht nur seine Länge, sondern auch das Gefälle an jedem seiner Punkte. In diesem Sinne ist man nach Messung der AG eines festen Stoffes in Wasser, also der Geschwindigkeit eines rein physikalischen Prozesses, über die „Grösse des Diffusionsweges“ für viele Reaktionen in heterogenen Systemen orientiert.

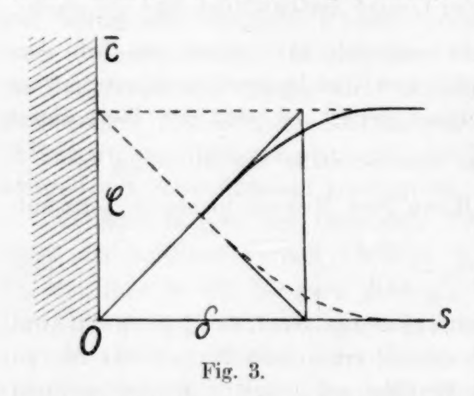


Fig. 3.

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesiumhydroxyd in Säuren.

Die Versuche nun, an denen ich zuerst diese Theorie geprüft habe, knüpfen an an die oben erwähnten ältesten Versuche über RG überhaupt, die über die AG von Metallen und Marmor in Säuren. Diese Reaktionen boten sich am ersten zu messenden Versuchen dar, weil man ihren Verlauf mit den einfachsten Mitteln messend verfolgen kann,

[1]) Das Beispiel ist hier vorweg genommen.

durch Wägung des festen Körpers vor und nach einer Einwirkung der Säure von bestimmter Dauer, oder auch durch Messung des entwickelten Gasvolumens. Doch diese speziellen Reaktionen sind nicht die einfachsten ihrer Art, die Gasentwicklung kann den Diffusionsvorgang beeinflussen, bei den Metallen treten Komplikationen auf wie der starke Einfluss von Verunreinigungen auf die AG des Zinks, und bei den Karbonaten ist der Mechanismus der Reaktion komplizierter, insofern vier Anionen auftreten (CO_3'', HCO_3', OH' und das der auflösenden Säure); bei der Auflösung von schwerlöslichen Metalloxyden und Hydroxyden dagegen treten nur die beiden letztgenannten Anionen auf, und die Gasentwicklung fehlt. Ich will nun erst an den allgemeinern Fall beliebig löslicher Hydroxyde anknüpfen. Da die Aussenlösung sauer, die an der Oberfläche aber alkalisch ist, muss es in der Diffusionsschicht eine Zone von genau neutralem Titer geben, nach der Base und Säure hindiffundieren. In Fig. 3 ist δ_b die alkalische Schicht, δ_s die Diffusionsschicht der Säure, die Ordinaten stellen links die Kz der Base, rechts die der Säure dar, C_b die Löslichkeit der Base, c_s die Aussenkz der Säure. Da äquivalente Mengen beider Stoffe gegeneinander diffundieren, verhalten sich ihre Kz-Gefälle umgekehrt wie ihre DK, oder:

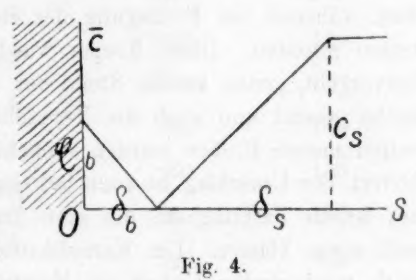


Fig. 4.

$$\frac{C_b D_b}{\delta_b} = \frac{c_s D_s}{\delta_s}. \tag{5}$$

Wird nun die Löslichkeit der Base, wie das bei Magnesia zutrifft, klein gegen die Säurekz c, so verschwindet auch δ_b gegen δ_s, und für δ_s kann die ganze Schicht δ gesetzt, oder die neutrale Zone praktisch an die Oberfläche selbst verlegt werden. Es liegt also der vorhin besprochene Fall vor: es muss die AG der Säurekz proportional, also $A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{c_1}{c_2}$ eine Konstante sein, die für die Auflösung der Magnesia in Benzoesäure in Wasser unter gleichen Umständen werden muss. Speziell muss sich Magnesia in gesättigter Benzoesäurelösung ebenso schnell auflösen, wie feste Benzoesäure in reinem Wasser.

Bei der Herstellung der Körper aus $Mg(OH)_2$ kam mir die Eigenschaft der gebrannten Magnesia (MgO) sehr zu statten, mit Wasser zu einer zähen Masse angerührt, wie gebrannter Gips unter langsamer Wasseraufnahme hart zu werden. Als Träger nahm ich dieselben Tiegel-

deckel, wie für die Benzoesäure. In diese schmierte ich die Masse, zu der statt reinen Wassers eine 2·5 %ige Lösung von Gummi arabicum benutzt wurde, um die Sprödigkeit der Körper zu verringern, die leichtes Zerbrechen oder Abspringen von Stücken zur Folge hat. Anfangs verwandte ich die Körper bald nach der Herstellung, später liess ich sie erst drei bis vier Tage lang völlig hart werden. Die Grösse der Zahlen und die Übereinstimmung waren in beiden Fällen ziemlich gleich. Auch hier war es zur Vermeidung von zu schneller Randauflösung nötig, die Spalte am Rand mit Paraffin auszufüllen. Nur einen Nachteil hatten die Körper, der vielleicht an den bis zuletzt vorkommenden Unregelmässigkeiten schuld war: es blieben Lufträume darin. Dass dabei die Oberfläche bald uneben wurde, schadete wohl weniger als der Umstand, dass während der Freilegung der Hohlräume Unregelmässigkeiten auftreten mussten. Diese Körper wurden, wie schon aus dem Gesagten hervorgeht, genau an die Stelle der Benzoesäurekörper der ersten Versuche gesetzt und auch die Versuche genau so geleitet wie dort. Die entnommenen Proben wurden auch hier mit Phenolphtaleïn als Indikator titriert, der Umschlag ist auch bei Gegenwart von Magnesiumsalz scharf, nur ist die Färbung, die der erste Tropfen überschüssige Lauge hervorruft, etwas blässer. Um Komplikationen durch während des Versuchs stark wechselnden Gehalt an Magnesiumbenzoat zu vermeiden, setzte ich von vornherein dies Salz in 30—50 mln Kz[1]) zu, also stets mehr, als bis zum vollständigen Verbrauch der Säure entstanden wäre.

Da ich diesen Zusatz zu dem Wasser, in dem ich die Benzoesäure aufgelöst hatte, nicht gemacht hatte, wiederholte ich jene Versuche mit verschieden konzentrierten Magnesiumbenzoatlösungen, fand aber keine Abweichung von der AG in reinem Wasser. Von den Versuchen will ich wieder einen beliebigen als Beispiel mit allen Zahlen anführen. (Für die folgenden Tabellen gelten natürlich auch die Bemerkungen auf S. 60.) Wie Tabelle 4 (Seite 71) zeigt, laufen die Schwankungen von A nicht mit denen von n parallel, daher hat es keinen Zweck, jede einzelne Zahl auf $n = 150$ zu reduzieren, sondern ich habe für A und n getrennt das Mittel genommen, und so auch später überall.

Die übrigen Versuche seien wieder etwas summarischer mitgeteilt (Tabelle 5). Versuche, deren Mittel stark vom allgemeinen Mittel abweicht, können um so eher weggelassen werden, als dort gewöhnlich auch die einzelnen Zahlen eines Versuches stark voneinander abweichen.

---

[1]) Die Kz von Elektrolyten ist, wie schon gesagt, stets in Äquivalenten angegeben.

Ferner sind stark abweichende Zahlen am Anfang und Schluss eines Versuches weggelassen, und wo eine zu grosse und eine zu kleine hintereinander standen (was von Titrierfehlern kommen kann), sind sie in eine zusammengefasst, indem die mittlere Probe einfach ignoriert wurde.

Tabelle 4[1].

Auflösung von Magnesia in Benzoesäure bei 20°.

Körper mit 2½%iger Gummilösung hergestellt; wurde schon zwei Stunden später benutzt und weichte daher etwas auf. Die Lösung ist anfangs etwa 30, am Schluss etwa 40 mln an $\frac{1}{2} Mg(C_6H_5COO)_2$.

Δt	n	c (mln)[2]	v	A
		25·0		
12·5	161		1040	1·50
		23·95		
16·5			1020	1·18
		22·9		
19	165		1000	1·37
		21·55		
19	160		980	1·70
		19·95		
18·5	157		960	1·27
		18·85		
18			940	1·80
		17·4		
21·5	146		920	1·65
		15·9		
	Mittel 158			Mittel **1·50**

Tabelle 5.

Auflösung von Magnesia in Benzoesäure bei 20°.

1. Körper mit 10%iger Gummilösung hergestellt und gleich nach der Herstellung benutzt; weicht nicht auf.
   $c = 24—12$ mln. $n = 177$.
   $A = 1·82$ 1·88 1·37 2·05 1·81 2·25 1·76 2·15 2·10. Mittel **1·91**.
2. Derselbe Körper wie in Tabelle 4, nachdem wieder getrocknet.
   $c = 21—14$ mln. $n = 165$.
   $A = 1·53$ 1·58 1·62 1·52 1·97. Mittel **1·60**, indem der letzten Zahl nur das halbe Gewicht erteilt wird.
3. Derselbe Körper, ist ganz hart geworden, Lücken am Rand mit Gelatine ausgefüllt.
   $c = 24—15$ mln, $n = 185$.
   $A = 1·62$ 1·68 1·72 1·84 1·78. Mittel **1·73**.

[1] Die Tabellen haben dieselbe Nummer wie in der Dissertation, obgleich einige weniger wichtige hier weggelassen sind.

[2] Die Lösung war also anfangs übersättigt ($C = 24·3$), aber so wenig, dass sich bei Abwesenheit von Kristallen nichts ausscheiden konnte.

4. Körper ohne Bindemittel, benutzt nachdem hart geworden. $C = 22-9$ mln.
a. $n = 182$. $A = 2{\cdot}14$ 1·71 1·90 1·87 1·89. Mittel **1·92**.
b. $n = 135$. $A = 1{\cdot}35$ 1·88 1·76. Mittel **1·66**.
c. $n = 178$. $A = 2{\cdot}14$ 2·08. Mittel **2·11**.

Von nun an (auch bei den Versuchen in andern Säuren) sind alle Körper mit 2·5%iger Gummilösung hergestellt, teils vor, teils während des Gebrauchs hart geworden. Bisweilen sind beim Gebrauch entstandene Sprünge und Löcher mit Paraffin ausgefüllt, ohne dass die dadurch verursachte Verkleinerung der Fläche in Betracht käme.

5. $c = 23-13$ mln. $n = 165$.
$A = 1{\cdot}60$ 1·47 1·00 1·49 1·54 1·65 1·44 1·57. Mittel **1·47**.
6. $F = 19$ qcm. $c = 24-14$ mln. $n = 175$.
$A = 1{\cdot}59$ 1·34 1·90 1·51 1·64. Mittel 1·60, auf $F = 20$ bezogen **1·68**.
7. Zwei „Vergleichsversuche" (siehe S. 663). c jedesmal 25—18 mln. $n = 178$.
$A = 1{\cdot}74$ 1·92 1·66 1·75 1·65 1·56. Mittel **1·71**.

Der Versuch 4. ist geeignet, den Einfluss der Rührgeschwindigkeit festzustellen, indem ich b. ($n = 135$, $A = 1{\cdot}66$) mit dem Mittel aus a. und c. ($n = 180$, $A = 2{\cdot}01$) vergleiche. Es ist $\frac{\log 2{\cdot}01 - \log 1{\cdot}66}{\log 180 - \log 135} = 0{\cdot}665$. Dieser Potenz der Rührgeschwindigkeit ist also die AG proportional zu setzen, und da die Rührgeschwindigkeiten der übrigen Versuche zu nahe beieinander liegen, um eine sichere Bestimmung zu ermöglichen, wollen wir $^2/_3$ festhalten.

Die Reduktion der Zahlen auf $n = 150$ auf Grund dieses Resultats ergibt folgende Übersicht:

Tabelle 5a.

Nummer in Tabelle 5	A_r	Gewicht (Zahl der Einzelbeobachtungen)
(Tabelle 4)	1·43	7
1 (10% Gummilösung)	1·72	9
2	1·51	4
3	1·48	5
4 (ohne Gummi)	1·78	10
5	1·38	8
6	1·52	5
7	1·53	6

Das Mittel mit Berücksichtigung der angegebenen Gewichte ist 1·57 oder, mit der geeigneten Abrundung: Für die Auflösung von Magnesia in Benzoesäure bei 20° ist $A_r = \mathbf{1{\cdot}55}$.

Tabelle 6.

Auflösung von Magnesia in Benzoesäure bei 30°.

1. Körper mit 10%iger Gummilösung hergestellt. Titriert je 10 ccm.
$c = 35-20$ mln. $n = 172$.
$A = 2{\cdot}33$ 2·31 2·37 2·08 2·53 2·48 2·60. Mittel 2·44. $A_r = 2{\cdot}23$.

2. Körper auf gewöhnliche Art hergestellt.
$c = 34-24$ mln. $n = 154$.
$A = 2{\cdot}60$ $2{\cdot}65$ $2{\cdot}82$. Mittel 2·69. $A_r = 2{\cdot}64$.
3. $c = 29-23$ mln. $n = 192$.
$A = 3{\cdot}00$ $2{\cdot}50$ $2{\cdot}55$ $2{\cdot}60$. Mittel 2·66. $A_r = 2{\cdot}27$.

Das Mittel dieser drei Versuche ist $A_r = \mathbf{2{\cdot}35}$. Das Verhältnis der AG bei 30° und 20° ist **1·5**, also ebenso gross als bei der Auflösung der Benzoesäure.

Die Konstanten selbst bei 20° für die beiden Vorgänge (2·30 und 1·55) stimmen ziemlich schlecht überein, verhalten sich wie 3 : 2. Ich versuchte daher, die Versuche über AG der Benzoesäure so zu wiederholen, dass die Säure nicht gegossen, sondern mit einem Bindemittel feucht aufgeschmiert wurde. Mit Gummi arabicum liessen sich keine Körper herstellen, die nicht in Wasser sofort zerfielen, daher rührte ich die gepulverte Säure mit einer zweiprozentigen Tragantlösung, einem Mittelding zwischen einer Gallerte und einer zähen Flüssigkeit, an und liess die aufgeschmierten Körper etwas trocknen. Doch bekam die Masse kein homogenes Aussehen, immer blieben Kriställchen sichtbar, und die Benetzung schien wenig intensiv zu sein. So ist es denn kein Wunder, dass nach dieser Methode nur ein Versuch völlig gelungen ist.

Tabelle 7.

Auflösung von mit Tragant aufgeschmierter Benzoesäure bei 20°.

n konstant = 162. $C = 24{\cdot}3$ mln.

Δt	c	v	A
	4·35		
10		960	1·60
	5·1		
13		940	1·35
	5·9		
16		920	1·65
	7·1		
18·5		900	1·65
	8·4		
18		880	1·60
	9·55		
22		860	1·50
	10·8		
		Mittel	1·56

$A_r = \mathbf{1{\cdot}50}$, in überraschend vorzüglicher Übereinstimmung mit den bei der Auflösung der Magnesia erhaltenen Zahlen (Mittel 1·55). Ein anderer Versuch ergab 1·8, verdient aber Misstrauen, da der Körper nach vier Proben zerfiel.

Ist nun auch die genaue Bestätigung der Gleichheit beider Auflösungskonstanten noch unsicher, so ist doch

schon die ungefähre Gleichheit ein völlig neues Resultat, für das bisher jeder experimentelle Anhaltspunkt fehlte, und für das es keine andere Erklärung geben dürfte als die gegebene.

Die Abweichung liegt ja innerhalb der bei beiden Reaktionen vorkommenden Schwankungen. (Auch ergab ein in der Dissertation mitgeteilter Versuch, wo $Mg(OH)_2$ mit Tragant aufgeschmiert war, A_r = 2·63, was mit der AG der gegossenen Benzoesäure übereinstimmt.)

Ich habe dann auch die AG der Magnesia in verschiedenen andern Säuren untersucht. Bedenkt man, dass die Säuren in wässeriger Lösung keine einheitlichen Stoffe, sondern Gemische von undissoziierter Säure und den Ionen sind, deren Verhältnis von der Kz der Säure und der ihrer etwa anwesenden Salze abhängt, und dass der dissoziierte Teil der Säure schneller diffundiert als der andere, so ist im allgemeinen gar keine strenge Proportionalität zwischen AG und Säurekz zu erwarten, sondern nur bei fast garnicht oder fast völlig zerfallenen Säuren. Zu erstern gehört die Benzoesäure eigentlich schon nicht mehr, denn ihre bei 20° gesättigte Lösung ist nach der Dissoziationskonstante k = 0·006[1]) zu 5% zerfallen, die verdünntern Lösungen also noch mehr. Nun ist aber zu berücksichtigen, dass bei der Auflösung der Magnesia selbst ohne anfänglichen Salzzusatz solches an der Oberfläche in solcher Kz vorhanden sein muss, dass ebenso viel Salz weg als hindiffundiert; die „Anstauung“ des Salzes, d. i. der Überschuss seiner Kz an der Oberfläche über die äussere, ein Begriff, der noch mehrmals auftauchen wird, ist daher von derselben Grössenordnung wie die Aussenkz der Säure. Dadurch ist die Dissociation in der Diffusionsschicht von vornherein stark zurückgedrängt, und wenn ich nur wenig Salz zusetze, kommt bei Benzoesäure der dissoziierte Teil nicht mehr in Betracht. Dagegen könnte man sich wundern, dass die Auflösung der Benzoesäure in reinem Wasser durch Salzzusatz nicht verzögert wurde, aber eine ziemlich strenge Rechnung zeigt, dass der Unterschied höchstens 4% betragen kann, also unterhalb der Versuchsschwankungen liegt.

Der Untersuchung der AG in andern Säuren ging, um aus einem einzigen Versuch eine vergleichbare Zahl zu erhalten, stets ein Vergleichsversuch mit demselben Körper in Benzoesäure unmittelbar vorher, oder später in Salzsäure, die den Vorteil bietet, dass bei der viel grössern AG der Versuch viel kürzer dauert (Intervalle nur fünf Minuten). War der Körper nach dem eigentlichen Versuch stark an-

[1]) In dem gebräuchlichen Mass, in dem die Zahlen das Hundertfache der auf normale Kz bezogenen sind.

griffen, so wurde zur Kontrolle danach noch ein Vergleichsversuch gemacht.

Tabelle 8.

Auflösung von Magnesia in verschiedenen Säuren bei 20°.
Alles derselbe Körper.

a. In Benzoesäure. $c = 25-18$ mln. $n = 175$.
$A = 5\cdot7$ $6\cdot2$ $5\cdot5$. Mittel 1·77. $A_r = 1\cdot60$.

b. In Essigsäure (40 mln an Magnesiumazetat).

Δt	n	c	v	A
		41·9		
9·5	188		1060	2·45
		39·8		
8·5	194		1040	2·33
		38·1		
10·5	190		1020	2·38
		36·0		
13	197		1000	2·50
		33·4		
16	194		980	2·52
		30·4		
	Mittel 193			Mittel 2·44

$A_r = 2\cdot05$.

c. In Weinsäure (10 mln an Magnesiumtartrat). $c = 43-28$ mln. $n = 182$.
$A = 1\cdot96$ $1\cdot92$ $1\cdot74$ $1\cdot90$ $1\cdot85$ $1\cdot87$. Mittel 1·87. $A_r = 1\cdot65$.

d. In Benzoesäure. $c = 25-20$ mln. $n = 180$.
$A = 1\cdot75$ $1\cdot65$. Mittel 1·70. $A_r = 1\cdot50$.

Tabelle 9.

Auflösung von Magnesia in Ameisensäure bei 20°.

a. In Salzsäure (100 mln an $^1/_2 MgCl_2$). $c = 20-9$ mln. $n = 155$.
$A = 8\cdot0$ $7\cdot1$ $8\cdot5$ $7\cdot8$ $6\cdot8$. Mittel 7·6. $A_r = 7\cdot45$.

b. In Ameisensäure (50 mln an $^1/_2 Mg(HCOO)_2$). $c = 42-28$ mln. $n = 172$.
$A = 3\cdot05$ $3\cdot10$ $3\cdot35$ $3\cdot15$ $3\cdot15$. Mittel 3·15. $A_r = 2\cdot90$.

c. In Salzsäure. $c = 22-16$ mln. $n = 153$.
$A = 6\cdot7$ $8\cdot6$ $7\cdot9$. Mittel 7·7. $A_r = 7\cdot6$.

Dass Essigsäure schneller löst als Benzoesäure ($A_r = 2\cdot05$, 1·28mal so gross als beim Vergleichsversuch mit Benzoesäure), war zu erwarten, denn Essigsäure diffundiert schneller: Das Verhältnis der Anionenbeweglichkeiten[1]) ist 1·27. Nun ist aber Essigsäure ($k = 0\cdot0018$)

[1]) Das Verhältnis der DK der undissoziierten Säuren kann ich nicht angeben, da über den der Benzoesäure nichts zu finden war, begreiflicherweise bei ihrer geringen Löslichkeit. Aber die DK, resp. die damit proportionalen Beweglichkeiten unterscheiden sich ja wenig von denen ihrer Anionen. — Die Beweglichkeiten entnehme ich Kohlrausch-Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, teils direkt, teils durch Rechnung.

schwächer als Benzoesäure ($k = 0{\cdot}0060$), enthält bei gleicher Kz weniger Wasserstoffionen. Nach den bisherigen Anschauungen[1] müsste daher Essigsäure langsamer lösen als Benzoesäure. Dass das Gegenteil der Fall ist, kann als ein starkes Argument für die hier aufgestellte Theorie gelten.

Bei Ameisensäure ist mit Rücksicht darauf, dass bei den Vergleichsversuchen A_r unter dem Mittel für HCl liegt, der Wert $A_r = 2{\cdot}90$ in $3{\cdot}10$ zu korrigieren. Ameisensäure löst danach doppelt so schnell als Benzoesäure. Das Verhältnis der Anionenbeweglichkeiten ist 2·1. — Die AG in Weinsäure (Tab. 8, c) liegt zwischen der in Benzoe- und in Essigsäure.

Bei starken Säuren vergrössert Überschuss ihrer Anionen den DK[2]), dieser nähert sich bei steigendem Salzgehalt dem des Wasserstoffions. Da nun an der Oberfläche von vornherein Salz zugegen ist[3]), lässt sich die AG in reiner wässeriger Salzsäure überhaupt nicht messen, ferner muss, wenn ich von vornherein kein Salz zusetze, die Auflösungskonstante während des Versuchs wegen Salzbildung steigen. Das zeigen in der Tat zwei in der Dissertation mitgeteilte Versuche.

Die meisten Versuche sind mit 100 mln Anfangskz von $^1/_2\, MgCl_2$ gemacht, vier- bis fünffachem Überschuss über die Salzsäure. Bei dem Versuch (Tabelle 11) laufen die Schwankungen grösstenteils denen der Rührgeschwindigkeit parallel. Da am Schluss der Salzüberschuss fast 40fach ist, so folgt aus der Konstanz von A, dass fünffacher Überschuss schon ausreicht, um den Grenzwert des DK zu erreichen. Doch habe ich noch einen Versuch mit 400 mln Kz von $^1/_2\, MgCl_2$ gemacht: $c = 24-9$ mln, $n = 142$. $A = 7{\cdot}2, 7{\cdot}6, 7{\cdot}4, 8{\cdot}0, 7{\cdot}4, 7{\cdot}7$, Mittel 7·55, $A_r = 7{\cdot}8$. Eine Änderung ist nicht mit Sicherheit zu konstatieren. Dass der Grenzwert so früh erreicht wird, ist eigentlich zu verwundern, da nach der Theorie selbst mit Berücksichtigung der Anstauung ein mehr als zehnfacher Überschuss nötig ist. Von einer noch grössern Salzkz ist aber eine Verkleinerung der AG zu erwarten, da 1. schliesslich auch die Dissoziation der Salzsäure beträchtlich herabgedrückt wird, 2. die innere

---

[1]) Auch Ostwald (Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 249 und 250) rechnet unter die Eigenschaften der Säuren, die „nur durch den im Ionenzustand vorhandenen Wasserstoff bestimmt“ sind, auch die Geschwindigkeit der Einwirkung auf Zink.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **10**, 51 (1892). — Abegg und Bose, Diese Zeitschr. **30**, 551 (1899).

[3]) Hier ist sogar, da das Salz viel langsamer diffundiert als die Säure, die Anstauung des Salzes bedeutend grösser als die Aussenkz der Säure.

Reibung zunimmt (in normaler $MgCl_2$-Lösung um 20%). So hat denn auch **Spring** gefunden, dass die AG des Zinks in Salzsäure bei steigendem Zusatz von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ durch ein Maximum geht. Die übrigen Versuche sind in Tabelle 12 mitgeteilt.

Tabelle 11.

Auflösung von Magnesia in Salzsäure, 100 mln an $^1/_2 MgCl_2$.

Δt	n	c	r	A
		20·2		
5	142		960	8·0
		18·35		
5·5			940	7·9
		16·5		
5·5	134		920	7·1
		14·95		
6·5	136		900	8·1
		13·05		
8	142		880	8·1
		11·0		
9·5	131		860	7·4
		9·1		
13	135		840	7·8
		6·9		
14·5	134		820	7·7
		5·05		
20·5	134		800	7·7
		3·2		
	Mittel 136			Mittel 7·75

$A_r = 8·2$.

Tabelle 12.

Auflösung von Magnesia in Salzsäure, etwa 100 mln an $^1/_2 MgCl_2$, bei 20°.

1. Zur Ermittlung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit.
   a. $c = 17—10$ mln. $n = 130$. $A = 7·6$ 7·9 7·9. Mittel 7·8.
   b. $c = 22—13$ mln. $n = 182$. $A = 9·7$ 9·6 9·9. Mittel 9·75.
   c. $c = 25—18$ mln. $n = 123$. $A = 7·5$ 7·1. Mittel 7·3.

   Daraus folgt auch hier die Potenz $^2/_3$. A_r ist hier $= 8·55$.
2. $c = 22—9$ mln. $n = 203$. $A = 11·2$ 9·7 11·8 10·2 9·8 10·5. Mittel 10·45. $A_r = 8·55$.
3. $c = 24—9$ mln. $n = 124$. $A = 6·95$ 6·5 7·5 7·15. Mittel 7·1. $A_r = 8·1$.
4. Eine Reihe von „Vergleichsversuchen" liefert (in Klammern steht das Gewicht der Zahl):

   $A_r = 7·45$ (5) 7·6 (3) 7·7 (2) 8·5 (2) 7·6 (3). Mittel 7·7 (15).

Das Gesamtmittel aus allen Versuchen, betr. Auflösung von Magnesia in Salzsäure mit Salzzusatz bei 20° ist $A_r = 8·1$.

Die Resultate bei 30° sind kurz folgende:

Tabelle 13.

Auflösung von Magnesia in Salzsäure, 100 mln an $^1/_2 MgCl_2$, bei 30°.

c zwischen 25 und 5 mln.

n	A	A_r	Gewicht
140	12·6	13·2	5
155	11·6	11·3	5
123	11·4	13·1	4
123	9·85	11·3	5
178	13·2	11·8	5
122	11·5	13·2	4
		Mittel 12·2	

Das Verhältnis bei 30° und 20° beträgt wieder 1·5. Das Verhältnis zwischen den Konstanten A der Salzsäure und Benzoesäure ist $\frac{8{\cdot}1}{1{,}55} = 5{\cdot}2$. Der Unterschied ist so gross, dass sich die Abhängigkeit der AG vom DK ziemlich genau bestimmen liesse, wenn hinreichend genaue Zahlen für die beiderseitigen DK vorlägen. Der der Benzoesäure ist auf 0·75 zu schätzen (aus 0·95, dem DK der Essigsäure bei 20°[1]) und dem Verhältnis der Anionenbeweglichkeiten). Bei den Versuchen mit Salzsäure kommt es auf das Anion garnicht an, es entsteht weder, noch verschwindet es; was sich bewegt, ist, völlige Dissoziation angenommen, nur $H^{\cdot}$ in der einen, $Mg^{\cdot\cdot}$ in der andern Richtung. Der nicht dissoziierte Teil beeinträchtigt die Gleichheit der AG in verschiedenen verdünnten starken Säuren[2]) auch dann noch nicht merklich, wenn er die AG selbst merklich herabsetzt; die Veränderung geschieht eben überall in annähernd dem gleichen Verhältnis. Wäre die Salzsäure bei meinen Versuchen völlig dissoziiert, so wäre, wie ausgeführt, der DK der des Wasserstoffions, der sich aus der elektrolytischen Beweglichkeit (318 bei 18°) zu 7·4 berechnet, also zehnmal so gross wie der der Benzoesäure. Dann wäre die AG allerdings dem DK lange nicht proportional.

Erwähnen muss ich noch die Versuche mit einer Säure, deren Dissoziationsgrad bequem zwischen sehr hohen und niedrigen Werten variiert werden kann, so dass die AG stark von ihrer Kz und der ihres Magnesiumsalzes abhängt. Dazu wählte ich Monochloressigsäure ($k = 1{\cdot}55$ mln, also sechsundzwanzigmal so stark wie Benzoesäure).

[1]) Nach Euler (Wied. Ann. **63**, 273) ist er bei 18° 0·9.

[2]) Da schon andere diese Gleichheit bei der Auflösung von Marmor (S. 80) und Magnesiummetall gefunden haben, habe ich von weitern Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Die Erwartung bestätigte sich vollkommen, wie Tabelle 14a zeigt (näheres siehe Dissertation).

Tabelle 14a.

Gesamtkz (Säure und Salz)	c	A_r
100	46—33	2·5
31	25—17	2·9
14	10— 3·6	3·9

Auflösungsgeschwindigkeit anderer Metalloxyde, Hydroxyde und Karbonate in Säuren.

Aus unserer Theorie folgt, dass sich alle Substanzen, durch die eine Säure völlig neutralisiert wird, in dieser gleich schnell auflösen müssen, wenn nur die Löslichkeit der Substanz klein ist gegen die Säurekz. Sehr schwer lösliche Basen neutralisieren aber Säuren, namentlich schwache, nicht mehr vollständig, dann kann die Säurekz an der Oberfläche der äussern nahe kommen, und die AG wird kleiner als die einer löslichern Base. Daher kommt es vielleicht, dass verschiedene natürliche oder geglühte Oxyde, wie die von Eisen und Aluminium, sich überhaupt nur noch in konzentrierten Säuren sehr langsam auflösen. Es kann aber noch ein anderer Umstand mitwirken: Sehr langsame Hydratation, ohne die keine Hydroxylionen entstehen können, während sie bei gefälltem und durch gelindes Erwärmen wasserfrei gemachtem Oxyd noch viel schneller erfolgt. Dann kann die Säurekz auch durch katalytische Beschleunigung der Hydratation auf die AG einwirken. Jedenfalls bedürfen diese Verhältnisse noch der Aufklärung.

Als Beispiel für den umgekehrten Fall, wo die Löslichkeit so gross wird, dass die AG sich merklich vergrössert, habe ich die Auflösung des Kalziumhydroxyds in Benzoesäure untersucht. Die Theorie dafür ist schon durch Fig. 4 und Gleichung (5) auf Seite 69 gegeben. Im übrigen verweise ich auf die Dissertation und bemerke hier nur, dass die AG nicht nur grösser als die der Magnesia, sondern auch quantitativ mit der Theorie ziemlich übereinstimmend gefunden wurde.

Unter den in Säuren löslichen Substanzen ist der Marmor ein klassisches Beispiel. Bei seiner geringen Löslichkeit in Wasser kommt seine eigene Diffusion nicht in Betracht, sondern nur die der Säuren zu ihm hin. Ist ihre Kz, was wenigstens bei starken Säuren sicher zu erwarten, an der Oberfläche praktisch Null, so verlangt die Theorie die gleiche AG wie für Magnesia. Die darin enthaltene Proportionalität

mit der Säurekz ist schon von Boguski[1]) und Spring[2]) gefunden worden. Auch fanden sie (vgl. Seite 78), dass die AG in allen einbasischen (mässig verdünnten) Mineralsäuren (HCl, HBr, HJ, HNO_3 und $HClO_4$) die gleiche ist.

Mein Versuchskörper war ein Stück Marmor, an dem ich eine freie Fläche von der gewohnten Grösse herstellte. Die Säurelösungen enthielten stets das Kalziumsalz der Säure. Die vorkommenden Salze sind reichlich löslich. CO_2-Entwicklung tritt bei den von mir stets angewandten Kz überhaupt nicht auf.

Wegen der Versuche verweise ich wieder auf die Dissertation. Ich fand in Benzoesäure viel zu kleine, unregelmässige und oft fast ganz verschwindende AG, woraus zu schliessen ist, dass die schwache Benzoesäure an der Oberfläche nicht vollkommen neutralisiert wurde, wahrscheinlich wegen Anstauung der Kohlensäure. In HCl dagegen fand ich bei 20° als Mittel aus fünf Versuchen (jeder besteht aus etwa sechs Beobachtungen) $A_r = 11{\cdot}0$, also 1·35mal so gross wie bei der Auflösung der Magnesia in Salzsäure. Ungefähr dieselbe Vergrösserung fand ich bei der Auflösung in $CH_2ClCOOH$: $A_r = 3{\cdot}75$, resp. 5·5 in Lösungen, in denen sich Magnesia mit $A_r = 2{\cdot}5$, resp. 3·9 auflöste. Für diese Vergrösserung, die auf einen in der Theorie nicht vorgesehenen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit (wahrscheinlich auf δ) hinweist, habe ich in der Dissertation einen Erklärungsversuch gegeben. — Ein Versuch mit HCl bei 30° gab $A_r = 14$, das 1·27fache des Wertes bei 20°.

Im ganzen findet sich die Theorie auch hier bestätigt, besser noch an einem Versuch mit basischem Magnesiumkarbonat, der $A_r = 1{\cdot}42$ liefert.

Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren.

Über die AG von Zink in Säuren hat man schon seit mehr als einem Jahrhundert Versuche gemacht. De la Rive stellte die bekannte Theorie der Wirksamkeit von Lokalströmen auf. Auf Grund dieser Annahme haben ganz neuerdings Palmaer und Ericson-Aurén eine Theorie entwickelt und finden sie an Versuchen mit schwach bleihaltigem Zink teils gut[3]), teils leidlich[4]) bestätigt. Ohne hier auf Einzel-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9** (1876), S. 1442, 1599, 1646; **10**, S. 34.
[2]) Diese Zeitschr. **1**, 209 (1887).
[3]) Diese Zeitschr. **39**, 1 (1902).
[4]) Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi **1**, 93.

heiten eingehen zu wollen, möchte ich doch darauf hinweisen, dass eine Theorie, die die Diffusion gar nicht berücksichtigt, offenbar unvollständig ist[1]). — Die übrige Literatur betr. Auflösung von Zink übergehe ich hier und weise nur noch auf die Arbeit von Kajander[2]) hin, der wegen der Komplikation beim Zink zum Magnesium überging.

Nach der modernen Auffassung der Metallauflösung, wonach Metallatome unter Mitnahme elektrischer Ladungen, als Ionen, in Lösung gehen und dafür *H*-Ionen ihre Ladung ans Metall abgeben, hat man es hier mit einem elektrochemischen Prozess zu tun, und ich knüpfe daher an das an, was Herr Prof. Nernst in seiner Notiz über solche sagt. Ich möchte es so aussprechen:

Alle Vorgänge, die in der einfachen Aufnahme oder Abgabe elektrischer Ladungen durch einen Stoff an der Grenzfläche zwischen metallischen und elektrolytischen Leitern bestehen, kann man unbedenklich jenen an die Seite stellen, die im Übertritt durch eine Grenzfläche ohne elektrische Veränderung bestehen, und behaupten, dass auch sie „momentan" verlaufen, dass in bezug auf sie stets Gleichgewicht in der Grenzfläche besteht; gleichgültig, ob die Stoffe dabei in eine andere Phase übertreten („elektrolytische Abscheidung und Auflösung"), oder ob im Elektrolyten gelöste Stoffe in andere gelöste übergehen („elektrolytische Oxydation und Reduktion"). Besteht die Elektrolyse nur in solchen Prozessen, so verläuft sie nach dieser Auffassung stets „glatt", und massgebend für die RG sind bei gegebener Spannung nur Diffusionsvorgänge. Treten dagegen noch sekundäre, rein chemische Prozesse auf (wozu auch z. B. die Vereinigung des aus den *H*-Ionen entstandenen atomistischen Wasserstoffs zu H_2 zu zählen ist), so hängt es von der Geschwindigkeit dieser Prozesse ab, ob das Gleichgewicht auch in bezug auf sie (z. B. das zwischen $H^{\cdot}$ und H_2) sich momentan herstellt, mit andern Worten, ob die Reaktion glatt verläuft.

Taucht nun ein Metall in eine saure Lösung von bestimmter Kz seiner Ionen (und diese sind vom ersten Augenblick an da), so ist da-

[1]) Die von P. und E. gefundene Abhängigkeit der AG des Zinks in H_2SO_4 von deren Kz lässt sich sogar besser durch Proportionalität zwischen beiden, wie sie nach unserer Theorie unter der Annahme verschwindend kleiner Säurekz an der Oberfläche zu erwarten ist, als durch die von P. und E. auf Grund ihrer Theorie entwickelte Formel darstellen, denn bei Vermehrung der Kz von 0·1-n. auf 0·5-n., also aufs 5fache, steigt die von ihnen beobachtete AG aufs 5·2fache, die nach ihrer Formel berechnete aber aufs 6·1fache.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2387 (1880); **14**, 2053.

durch die Spannung zwischen dem Metall und der Lösung bestimmt; durch diese Spannung ist auch das Gleichgewicht zwischen $H^{\cdot}$ und H_2 bestimmt, und daraus folgt, da der Wasserstoff, sobald er sich entwickelt, Atmosphärendruck hat, die Kz der H-Ionen an der Oberfläche. Ist sie kleiner als die Aussenkz, so diffundiert Säure nach, und die AG des Metalls ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Säure zur Grenzfläche. Ist die $H^{\cdot}$-Kz an der Oberfläche sehr klein gegen die Aussenkz, so muss sich das Metall ebenso schnell auflösen wie z. B. Magnesia in derselben Säure. Das wäre beim Zink eigentlich zu erwarten, aber bekanntlich stellt sich das Gleichgewicht zwischen $H^{\cdot}$ und H_2 nur an platiniertem Platin her, sonst ist zur Entwicklung gasförmigen Wasserstoffs eine „Überspannung" der Lösung gegen das Metall nötig, die sehr von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit des Metalls abhängt. Beim Zink ist sie ungewöhnlich hoch und stark abhängig von Verunreinigungen, und da ist es kein Wunder, dass sich verschiedene Zinksorten unter gleichen Bedingungen mit den verschiedensten Geschwindigkeiten auflösen. Doch soll die Möglichkeit nicht geleugnet werden, dass die Verhältnisse noch komplizierter sind, als hier dargestellt. So will ich hier nicht diskutieren, wie weit die Bildung kleiner galvanischer Elemente auf die AG einwirken kann; aus dem bisherigen Versuchsmaterial lassen sich nicht viele Schlüsse darauf ziehen.

Bei allen bisherigen Versuchen über Auflösung von Zink und Magnesium trat eine eigentümliche Komplikation auf: Das Maximum der RG lag nicht am Anfang, wo die Säurekz am grössten war, sondern wurde erst nach einiger Zeit erreicht. Als Ursachen für diese, als Induktion bezeichnete Erscheinung wirken wahrscheinlich zwei Umstände mit, die in der Literatur wiederholt zur Erklärung benutzt werden: An der anfänglichen glatten Fläche ist ein grösserer Teil mit Gasblasen bedeckt und die Überspannung grösser als an der spätern rauhen und an Verunreinigungen reichern. Mir erscheint der Hauptgrund neben der allmählichen Vergrösserung des DK durch Salzbildung (siehe Seite 76) folgender zu sein: da nicht gerührt wurde, musste die Reaktion sehr langsam anfangen und wurde erst mit beginnender Gasentwicklung durch deren umrührende Wirkung beschleunigt. Dadurch verstärkte sich die Gasentwicklung, damit wieder die AG und so fort, bis ein stationärer Zustand erreicht war.

Durch starkes Rühren müssen sich auch diese Störungen mindestens sehr einschränken lassen, und ich habe bei meinen Versuchen auch keine Induktionszeit beobachtet. Ich verwandte Magnesium, bei

dessen elektromotorischer Kraft von fast 1·5 Volt selbst dann eine verschwindend kleine $H^{\cdot}$-Kz an der Oberfläche zu erwarten war, wenn die Überspannung noch grösser als beim Zink sein sollte. Es konnte sogar die Oberfläche alkalisch werden, aber das schadet nicht, denn dann muss sich eine Hydroxydschicht bilden, die sich ebenso schnell auflöst, als vom Metall zu erwarten ist.

Die Ausführung der Versuche war völlig gleich der bei der Auflösung der Magnesia, ein Magnesiumblech wurde mit einer wirksamen Fläche von gewohnter Grösse versehen. Erst versuchte ich, seine AG in Benzoesäure zu bestimmen, weil sie nicht bloss dieselbe Konstante liefern sollte, wie die Auflösung der Magnesia, sondern auch wie die der Benzoesäure in Wasser. Ein Versuch bei 20° gab auch gute Bestätigung, nachdem das Metall mit Salzsäure angeätzt war:

Lösung 50 mln an Magnesiumbenzoat, $c = 19-13$ mln. $n = 177$.
$A = 2{\cdot}4$ 2·35 2·15 2·35 2·4. Mittel 2·33. $A_r = 2{\cdot}1$,

also so gross wie bei Auflösung der gegossenen Benzoesäure mit Randschutz; aber dies Resultat liess sich nicht reproduzieren, die Zahlen fielen unregelmässig und zu niedrig aus; dass Störungen vorlagen, zeigt schon die nach dem Versuch buntscheckige Oberfläche: teils metallisch glänzend, teils schwarz (Kohle?), teils hellgrau (wahrscheinlich Hydroxyd). Ich glaube jetzt, dass ein Teil der Oberfläche mit Gas bedeckt blieb.

Besser als die Versuche mit Benzoesäure fielen die mit Salzsäure aus, da löste wohl die bei gleicher Kz stärkere Gasentwicklung die Gasblasen besser ab.

Tabelle 19.

Auflösung von Magnesium in Salzsäure, normal an $^1/_2 MgCl_2$.

Titriert je 10 ccm.

1. bei 20° (unmittelbar nacheinander).
   a. $c = 80-45$. $n = 195$.
      $A = 8{\cdot}6$ 8·5 8·8 8·9 8·9. Mittel 8·75. $A_r = 7{\cdot}3$.
   b. $c = 45-23$. $n = 145$.
      $A = 6{\cdot}9$ 7·9 7·8 7·7. Mittel 7·6. $A_r = 7{\cdot}7$.
   c. $c = 21-14$. $n = 205$.
      $A = 10{\cdot}8$ 10·9. $A_r = 8{\cdot}8$.
2. bei 30°:
   a. $c = 63-20$. $n = 155$.
      $A = 8{\cdot}9$ 8·5 8·7 7·9 9·5 9·8. Mittel 8·9. $A_r = 8{\cdot}7$.
   b. $c = 75-45$. $n = 174$.
      $A = 10{\cdot}4$ 10·6 10·9 11·1. Mittel 10·7. $A_r = 9{\cdot}7$.

Das Steigen bei 20° beruht jedenfalls auf Veränderung der Oberfläche. Das Mittel bei 20° ist $A_r = 7{\cdot}7$, also fast so gross wie bei Magnesia (8·1), trotz der vermehrten Reibung der starken Salzlösung. Bei 30° ist das Mittel 9·1, also nur 1·2 mal so gross als bei 20°, was einen Temperaturkoeffizienten von 2% bedeutet. Das stimmt mit den frühern Beobachtungen überein, wonach der Temperaturkoeffizient der Metall-AG nur so gross wie der des DK von Elektrolyten (das fand Kajander) oder noch kleiner ist. Ich vermag keine Erklärung dafür zu finden, dass der Temperaturkoeffizient hier (und beim Marmor) so viel kleiner als bei der Auflösung von Magnesia in *HCl* ist. Vielleicht hängt es damit zusammen, dass die Oberfläche nach den Versuchen bei 20° grau und rauh, bei 30° dagegen metallisch blank war.

Die Versuche bei 20° bilden aber eine gute Bestätigung der Theorie.

Geschwindigkeit der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung aus Säuren.

Statt durch ein Metall von grosser Lösungstension kann ich *H*-Ionen auch durch Elektrolyse in neutralen Wasserstoff überführen. Lege ich eine unangreifbare Elektrode von derselben Form und Grösse wie die andern Versuchskörper an dieselbe Stelle des Apparats und erteile ihr eine so grosse kathodische Spannung, dass die $H^{\cdot}$-Kz an ihr klein gegen die Aussenkz wird, so ist der Strom, der ja nur mit den *H*-Ionen aus der Lösung heraus kann, der Menge der durch Diffusion der Säure und elektrolytische Überführung nachgelieferten *H*-Ionen äquivalent. Um die Überführung aufzuheben und nur die Diffusion im Spiel zu haben, um ferner den sonst sehr erheblichen Widerstand zu verkleinern, enthielten die Lösungen grossen Überschuss eines Salzes[1]). Dann muss die RG

[1]) Zu ersterm Zweck genügt, wie sich berechnen lässt, schon ein kleiner Überschuss. In der inhomogenen Diffusionsschicht gilt nämlich keineswegs der Satz, dass sich der Transport der Elektrizität zwischen die verschiedenen Ionen im Verhältnis von Beweglichkeit mal Kz verteilt. Bekanntlich lassen sich alle Fragen nach der Diffusion, der elektrolytischen Überführung und dem Potentialgefälle in gemischten Elektrolyten — mit und ohne Strom — bei stationärer Kzverteilung (wie sie bei mir stets vorliegt), bequem rechnerisch behandeln, indem man für jedes Ion eine Gleichung ansetzt: für Kationen:

$$S = u\left(-c\frac{dP}{dx} - RT\frac{dc}{dx}\right),$$ für Anionen:

$$S = v\left(+c\frac{dP}{dx} - RT\frac{dc}{dx}\right),$$ wo S die Menge des Ions, die in der Zeiteinheit

ebenso gross sein, als die AG der Magnesia oder des Magnesiums in derselben Säurelösung. Was ich als Anode nehme, ist eine sekundäre Frage, ich habe Zink gewählt. Als Kathode ist platiniertes Platin das beste, weil da die Wasserstoffentwicklung ohne Überspannung erfolgt. Wie gross muss nun die Kathodenspannung sein, damit die $H^{\cdot}$-Kz an der Kathode c_0 klein gegen die äussere c ist? Bezeichne ich als „Polarisation der Kathode" e die Spannung einer Wasserstoffelektrode gegen sie, die stromlos in die Aussenlösung tauchend gedacht wird, und zwar so nahe, dass der Spannungsabfall im stromdurchflossenen Elektrolyten nicht in Betracht kommt[1], so ist $e = RT \ln \frac{c}{c_0} = 0{\cdot}058 \log \frac{c}{c_0}$ Volt bei 20°. Soll c_0 $^1/_{400}$ von c sein, so muss e etwa 0·15 Volt betragen.

Steigere ich e über 0·15, so sinkt c_0 weiter nach demselben Gesetz, doch wird dadurch das Kz-Gefälle nicht mehr merklich geändert, also auch nicht die RG und die Stromstärke. Oder: steigere ich die aussen angelegte Spannung, so wächst die Polarisation um ebensoviel, die Stromstärke bleibt unverändert. Erst wenn c_0 so klein wird, dass sich Hydroxylionen an der Diffusion beteiligen, oder wenn sich ein anderes Kation (hier wäre Zn das nächste) ausscheidet, dann steigt wieder i mit e. — Die Abhängigkeit der RG von der Spannung hat eine nicht bloss äussere Ähnlichkeit mit der Abhängigkeit der AG eines Hydroxyds von seiner Löslichkeit.

Wird ein Teil des Stromes durch Reduktion von gelöstem Sauerstoff geliefert, so entstehen Hydroxylionen, zu deren Neutralisation die diesem Teil des Stromes äquivalente Menge $H^{\cdot}$ nachdiffundieren muss, also ändert dieser Vorgang nichts an der Äquivalenz des Gesamtstromes mit der gesamten Säurediffusion[2].

Die Messung der RG geschieht hier viel genauer und viel schneller durch Ablesung der Stromstärke als durch Titration der Abnahme des Säuregehaltes.

Die elektrolytische Versuchsanordnung

war nun folgende: Die Kathode war ein auf ein Messingblech aufge-

---

den zur x-Richtung senkrechten Querschnitt eins passiert, c seine Kz, P das Potential. Diese Formeln habe ich bei allen derartigen Rechnungen benutzt. Im vorliegenden Falle ist in der Nähe der Kathode S für $H^{\cdot}$ dem Strome gleich oder äquivalent (je nach dem Mass), für die übrigen Ionen Null.

[1] Auch das ist nur durch Salzüberschuss möglich.

[2] Dasselbe kommt heraus, wenn man sagt, der O_2 wird durch den nascierenden H_2 reduziert. Auch Bildung und Zersetzung von H_2O_2 ändert nichts.

lötetes Platinblech[1]) von 0·04 mm Dicke, von derselben Oberfläche (5 cm Durchmesser) und an derselben Stelle befindlich wie die Oberflächen der andern Versuchskörper, und wurde während der Versuche mehrmals frisch platiniert. Die Anode war ein Zinkblech von etwa derselben Grösse (auf die es ja nicht ankommt). Dass sie kein reines Zink war und sich daher langsam von selbst löste, schadet nichts, da ja die Stromstärke gemessen wurde. Sie musste über der Kathode angebracht sein, um von deren allen Punkten möglichst gleiche Entfernung zu haben, aber unterhalb des Rührers hätte sie die Konvektion beeinträchtigt, deshalb hing sie über den Flügeln dicht unter der Wasseroberfläche. Der infolgedessen trotz der hohen Salzkz erhebliche Flüssigkeitswiderstand war der ausschlaggebende Grund dafür, dass ich zur Messung der Kathodenspannung eine Hilfselektrode brauchte. Als solche nahm ich nicht die Wasserstoffelektrode, mit der ich vorhin rechnete, die sich aber schwer hätte verwirklichen lassen, sondern eine Öse von etwa 2 cm Durchmesser aus einem schmalen Zinkstreifen, einige Millimeter über der Kathode parallel zu dieser angebracht. So konnte sie die Konvektion nicht merklich hindern. Aus der zwischen Hilfselektrode und Kathode gemessenen Spannung ist die Polarisation e ohne weiteres zu finden, indem ich die bekannte Spannung zwischen Zink und Wasserstoff, wenn beide in die Aussenlösung eintauchen, abziehe. Die natürlich wasserdicht isolierten Zuführungsdrähte gingen an der Wand des Glases in die Höhe. Die Schaltung ist schematisch durch Fig. 5 dargestellt. An

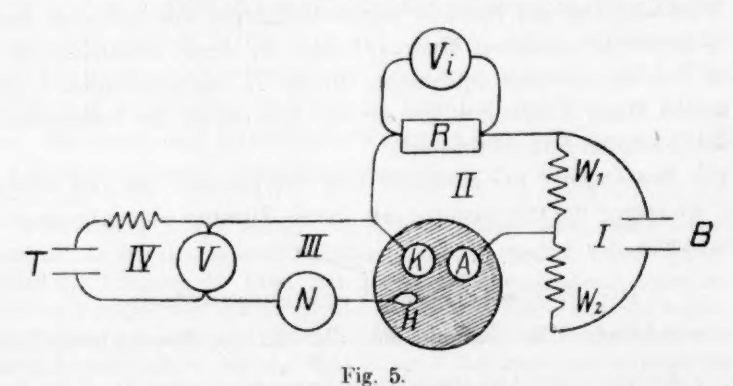


Fig. 5.

die Klammern, die zur Akkumulatorenbatterie B mit 2, 4, 6, 8 und 10 Volt führen, sind zwei regulierbare Widerstände, W_1 und W_2 gelegt, von deren einem der Elektrolysierstrom nach den Elektroden A und K

[1]) Ich mache hier auf einen Druckfehler in der Dissertation aufmerksam, wo die Worte „aufgelötetes Platinblech" fehlen.

abgezweigt ist. Er geht durch den Widerstandssatz R von 10—100 Ohm, neben ihn ist als Strommesser ein Präzisionsvoltmeter V_i von Hartmann und Braun, bis 3 Volt zeigend, mit 157 Ohm, geschaltet. Durch Stöpseln von R lässt es sich verschieden empfindlich machen. Zur Messung der Kathodenspannung dient ein Kompensationsverfahren. An ein gewöhnliches, in Zehntelvolt geteiltes Voltmeter V ist einerseits ein Trockenelement T mit Regulierwiderstand, anderseits Zuführungen zur Kathode und Hilfselektrode H gelegt. In letztern Kreis ist als Nullinstrument N ein Torsionsgalvanometer von Edelmann geschaltet[1]).

Die Ausführung der Messungen geschah folgendermassen: Nachdem das Versuchsgefäss beschickt und der Rührer in Tätigkeit gesetzt war, wurden durch eine Wippe gleichzeitig die Stromkreise I, II und IV geschlossen und der Strom in IV so reguliert, dass V die Spannung zeigte, zu der die zugehörige Stromstärke bestimmt werden sollte. Dann wurde durch Verschieben von W_1 und W_2 der Strom in II so reguliert, dass beim Schliessen von III N keinen Ausschlag mehr gab. Die Zeit, in der nach einer Verschiebung der Zeiger von N zur Ruhe kam, d. i. wohl die Zeit bis zur Herstellung des stationären Diffusionszustandes, betrug einige Zehntelminuten. Die Schwankungen, die dann noch meist auftraten, rührten wohl von Schwankungen der Rührgeschwindigkeit her, aber ich überzeugte mich, dass diese Ausschläge nur minimalen Schwankungen von V_i entsprachen. Ausserdem zeigte N einen langsamen Gang durch Änderung der Aussenkz, deshalb wurde möglichst schnell V_i abgelesen, sobald N einigermassen ruhte. Dann war eben die Spannung zwischen H und K so gross, als V anzeigte.

Als Konstante könnte ich i/c benutzen. Um sie aber mit der frühern Konstante A vergleichbar zu machen, ist ein Proportionalitätsfaktor nötig, der sich folgendermassen berechnet: Es war:

$$A = \frac{-1}{2{\cdot}3026\,c} \cdot \frac{dx}{dt\,(\text{Min.})};$$

da ich dx als $v\,dc$ in Rechnung brachte und v in Kubikzentimetern mass, muss ich, um dx in Äquivalenten zu haben, dc und deshalb auch das c im Nenner in Äquivalenten pro Kubikzentimeter ausgedrückt denken. Drücke ich c in Millimol pro Liter aus, so muss ich den Ausdruck mit 10^6 multiplizieren. Nun bleibt $\frac{dx}{dt}$ durch i auszudrücken.

[1]) Da es nur auf ungefähre Kenntnis der Kathodenspannung, mehr aber auf Stromlosigkeit in III ankam (sonst hätte ich in V_i nicht den die Kathode passierenden Strom gemessen), so genügte ein rohes Voltmeter, während das Nullinstrument ziemlich empfindlich sein musste.

Es ist:

$$\frac{dx\,(\text{Äquiv.})}{dt\,(\text{Sek.})} = \frac{-i\,(\text{Amp.})}{96500},$$

also:

$$\frac{dx}{dt\,(\text{Min.})} = \frac{-60}{1000\,.\,96500}\, i\,(\text{Milliampère}),$$

und ich erhalte:

$$A = \frac{60\,.\,10^6}{2{\cdot}3026\,.\,1000\,.\,96500}\,\frac{i}{c}$$

oder:

$$A = 0{\cdot}27\,\frac{i\,(\text{Milliamp.})}{c\,(\text{mln})}. \qquad (6)$$

Zu beachten ist, dass A sich auch hier nicht auf die Flächeneinheit, sondern die ganze Fläche von 20 qcm bezieht.

Ich machte zwei Versuchsreihen, eine mit Salzsäure, die andere mit Benzoesäure. Zur ersten ist zu bemerken: Zur Erhöhung der Leitfähigkeit setzte ich $^2/_3$-norm. KCl zu; $^1/_{10}$-norm. hätte nicht genügt, um den Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen Kathode und Hilfselektrode klein genug zu machen. Da Chlorkalium die innere Reibung des Wassers nur unbedeutend ändert, war das gleiche für den DK der Säure anzunehmen, und die AG der Magnesia in Salzsäure war ja auch bei Zusatz von 0·4-norm. $^1/_2 MgCl_2$ nicht anders als bei 0·1-norm. Als DK ist bei völlig dissoziierten Säuren auf jeden Fall der des H-Ions anzunehmen, da nur dies sich bewegt, also derselbe wie bei der Auflösung der Magnesia in Salzsäure mit Salzüberschuss. Ferner war wenig Zinksalz zugesetzt, damit die Spannung der Hilfselektrode gegen die Lösung sich während des Versuches nicht merklich änderte. Der von der abgelesenen Spannung V abzuziehende Wert (S. 86) kann bei diesen Versuchen hinreichend genau $= -0{\cdot}7$ gesetzt werden, die Unterschiede der $H^{\cdot}$- und $Zn^{\cdot\cdot}$-Kz brauchen nicht berücksichtigt zu werden. Also $e = 0{\cdot}7 + V$.

Da die Kz der Säure sich während der Einstellung des Stromes merklich änderte, wurde nach jeder Stromablesung sofort eine Probe entnommen und titriert. Bei der geringen Säurekz, um 5 mln herum (um die Störung durch Gasentwicklung einzuschränken und nicht zu starke Ströme zu bekommen), geschah das mit einer $< ^1/_{100}$-norm. Barytlauge. Als Indikator war wegen der Anwesenheit von Zink Phenolphtaleïn nicht zu brauchen und daher Methylorange zu nehmen.

A_r ist provisorisch mit Hilfe der Potenz $^2/_3$ berechnet, was innerhalb jedes der vier Versuche (Tabelle 20 und 21) sicher genau genug

Tabelle 20.

Elektrolyse von stark verdünnter HCl, $^2/_3$-n. an KCl, anfangs 20 mln an $^1/_2\,ZnCl_2$, bei 20°.

	n (Tourenzahl)	e	i (M. A.)	c (mln)	$A = 0{\cdot}27\ i/c$	A_r
a.	122	0·4	192	7·5	6·9	7·9
	117	0·3	147	6·8	5·8	6·85
		0·2	101	6·2	4·4	5·15
	117	0·3	130	5·7	6·1	7·2
		0·4	124	5·25	6·4	7·5
	114	0·5	114	4·6	6·7	8·0
		0·6	98	4·2	6·3	7·7
	106	0·4	79	3·45	6·2	7·7
b.	170	0·4	300	10·3	7·9	7·2
		0·5	270	8·7	8·4	7·7
	170	0·6	215	6·9	8·4	7·7
		0·65	190	5·8	8·8	8·15
	168	0·4	145	4·8	8·2	7·55

Tabelle 21.

Dasselbe bei 30°. Titriert je 10 ccm.

	n	e	i	c	A	A_r
a.	128	0·5	186	5·9	8·5	9·4
	134	0·45	223	6·7[1])	9·0	9·7
		0·55	192	5·65	9·2	10·0
	131	0·4	142	4·2	9·1	10·0
		0·5	133	3·9	8·5	10·2
	125	0·6	101	2·7	10·1	11·4
	123	0·5	235	7·4	8·6	9·75
	123	0·5	202	6·4	8·5	9·7
b.	160	0·5	208	5·5	10·2	9·8
	160	0·5	186	4·9	10·2	9·8
	157	0·5	285	7·6	10·1	9·8
		0·5	255	7·0	9·8	9·55

ist. Dass i proportional der Kz, also A_r von ihr unabhängig ist, folgt bei 20° aus den Werten für $e = 0{\cdot}4$. Sie sind in Tabelle 20, a:

$c = 7{\cdot}5 \quad 5{\cdot}25 \quad 3{\cdot}45$

$A_r = 7{\cdot}9 \quad 7{\cdot}5 \quad 7{\cdot}7 \quad$ Mittel 7·7.

Die drei Zahlen stimmen genug überein, da sie keinen Gang zeigen. In Tabelle 20, b ist bei $e = 0{\cdot}4$:

$c = 10{\cdot}3 \quad 4{\cdot}8$

$A_r = 7{\cdot}2 \quad 7{\cdot}55 \quad$ Mittel 7·4,

stimmt auch genügend. Bei 30° verwende ich die Zahlen für $e = 0{\cdot}5$. Tabelle 21, a:

[1]) HCl nachgefügt.

c	= 7·4	6·4	5·9	3·9	
A_r	= 9·75	9·7	9·4	10·2	Mittel **9·75**.

Auch hier gehen die Schwankungen von A_r nicht denen von c parallel. Aus der Tabelle 21, b ist das gesuchte Resultat direkt herauszulesen, Mittel **9·75**.

Ferner liegen die Mittelwerte der beiden Zahlengruppen bei 20° ($A_r = 7·7$ und 7·4) genügend nahe beieinander, dass die RG auch hier, wie nach der Theorie zu erwarten war, hinreichend genau der Potenz $^2/_3$ der Rührgeschwindigkeit proportional gesetzt werden kann. Bei 30° und $e = 0·5$ sind beide Mittelwerte völlig gleich, woraus dasselbe folgt.

Die Abhängigkeit der Konstante A_r bei 20° von der Spannung gestaltet sich nunmehr folgendermassen:

	e = 0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·65
A_r im Mittel	= **5·15**	**7·0**	**7·6**	**7·85**	**7·7**	**8·15**
(c „ „	= 6·2	6·3	6·3	6·7	5·6	5·8).

Von 0·4 — 0·6 Volt ist A_r innerhalb der Versuchsfehler konstant, bei 0·3 und 0·65 ist eine deutliche Abweichung, bei 0·2 ein starkes Zurückbleiben zu bemerken. Dass die Konstanz nicht schon bei 0·15 Volt, wie berechnet, eintritt, dürfte auf Überladung der Kathode mit Wasserstoff, vielleicht auch zum Teil darauf beruhen, dass schlecht platinierte Stellen Überspannung zeigen, und sich an ihnen noch kein H_2 entwickelt. Doch ist diese Frage für diese Untersuchungen nebensächlich. — Bei 30° ist e nirgends unter 0·4 Volt genommen; ein merkliches Steigen tritt hier schon bei 0·6 auf.

Das Mittel der im konstanten Gebiet liegenden Zahlen ist bei 20° A_r = **7·7**, gut übereinstimmend mit der AG der Magnesia (Mittel 8·1, mehrmals $A_r = 7·6$) und des Magnesiums (7·7) in Salzsäure. Damit ist zugleich erwiesen, dass auch Wasserstoffentwicklung bei meiner Rührgeschwindigkeit nicht erheblich stört[1]). Bei 30° ist $A_r = 9·8$, also 1·28 mal so gross als bei 20°. Der Temperaturkoeffizient stimmt ziemlich überein mit dem für die Auflösung des Marmors und des Magnesiums in Salzsäure, aber nicht mit dem für die AG der Magnesia.

Bei den Versuchen mit Benzoesäure war diese als Bodenkörper zugegen, die ganze Flüssigkeit voll von Flocken. Diese Möglichkeit kam hier zu statten, da sich Lösungen von veränderlicher Kz nicht direkt hätten titrieren lassen, mit Phenolphtaleïn nicht wegen des Zinks, mit Methylorange nicht wegen der Benzoesäure. Doch scheint es, dass

[1]) Dass A_r in den beiden Fällen mit H_2-Entwicklung etwas kleiner ist, kann auf verzögernder Wirkung von Gasbedeckung, aber auch auf der grössern Salzkz beruhen.

die Lösung bei längerm Stromdurchgang nicht gesättigt blieb, denn bei konstant gehaltener Spannung nahm die Stromstärke oft in einigen Minuten ab, um nach Unterbrechung des Stromes wieder auf den Anfangswert zu steigen. Hier ist wegen der geringen, durch das entstehende Zinkbenzoat noch zurückgedrängten $H^{\cdot}$-Kz e etwa $= 0.55 + V$ zu setzen. Es kam übrigens sehr auf die Güte der Platinierung an, je lückenhafter sie war, um so mehr hing i auch im kritischen Gebiete der Spannung von ihr ab, aber auch im besten Fall war die Konstanz von i schlechter als bei Salzsäure und begann erst bei höhern Werten von e. Der erste gelungene Versuch ist folgender.

Tabelle 22.

Elektrolyse von Benzoesäure, gesättigt in $^1/_2$-n. KCl-Lösung bei 20°.

n	e	i	Bemerkungen
148	0·35	114	
	„	(100)	nach einigen Minuten Stromdurchgang.
142	„	110	nach Unterbrechung[1]).
	0·25	(85)	
	0·3	(95)	
	0·35	104	
	0·4	109	
	„	111	nach längerer Unterbrechung[1]).
	0·45	113	
	0·35	(93)	
	0·3	(80)	
142	0·4	109	
	0·35	102	
Mittel 143		Mittel 109.	

Was die Kz betrifft, so ist zu bedenken, dass die Löslichkeit der Benzoesäure durch das Chlorkalium erniedrigt ist und nur 21 beträgt, wie ich festgestellt habe. Damit berechnet sich A zu 1·40, A_r zu **1·45**, in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert 1·55 für die Auflösung der Magnesia in Benzoesäure. Diesen Versuch habe ich als endgültig betrachtet und nicht wiederholt, denn da der Platinschwamm durch das Rühren allmählich abgerissen wurde, hätte ich zu jedem Versuch frisch platinieren müssen.

Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Jodlösungen und der Auflösung von festem Jod.

Es ist hiermit als sicher zu betrachten, dass auch die elektrolytische Zersetzungsgeschwindigkeit von Säuren als die Geschwindigkeit eines einfachen Diffusionsvorganges dargestellt werden kann, wenn die

[1]) D. h. nachdem der Strom, nicht das Rühren unterbrochen gewesen.

Kathodenspannung in geeigneten Grenzen gehalten wird, und es erscheint daher statthaft, alle elektrolytischen Prozesse vom Standpunkt der hier entwickelten Theorie zu betrachten. Diese wurde auch schon verschiedenen Arbeiten zugrunde gelegt[1], aber stets bei ruhender Flüssigkeit; die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist teils nur mässig, doch findet sich stets ein Gebiet, wo der Strom nicht von der Spannung abhängt.

Mit der Geschwindigkeit der elektrolytischen Reduktion von Nitrobenzol in alkalisch-alkoholischer Lösung beschäftigen sich die Arbeiten von Goldschmidt[2] und Haber[3] (die dabei nicht an Diffusionsvorgänge denken), doch lassen die Resultate noch nicht erkennen, ob sich das Gleichgewicht in bezug auf das Nitrobenzol an der Kathode herstellt, oder ob einer der rein chemischen Zwischenprozesse, wie solche höchst wahrscheinlich das Gleichgewicht vermitteln, dazu zu langsam verläuft. Klarheit schaffen könnte die Untersuchung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit und der Vergleich mit andern in demselben Apparat gemessenen Geschwindigkeiten. Dagegen finden sich in der Arbeit von Åkerberg über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Oxydation von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure[4] Resultate, die die hier entwickelte Theorie aufs schönste bestätigen, während der Verfasser sie ganz anders deutet. Er benutzt einen Wittschen Rührer, ohne aber den Einfluss der Rührgeschwindigkeit zu messen, und beobachtet bei konstanter Stromstärke den zeitlichen Verlauf der Oxydation durch Titration von Proben mit $KMnO_4$. Zuerst ist die RG gleich dem Stromäquivalent, ist aber die Kz der Oxalsäure auf einen bestimmten Wert gesunken, so bleibt sie, indem sich Sauerstoff entwickelt, dahinter zurück und wird der jeweiligen Kz proportional und unabhängig von der Stromdichte. Die Anodenspannung (hier ist die der Anode über den Elektrolyten gemeint) steigt erst schwach, gegen den Übergangspunkt hin stark und wird dann wieder fast konstant.

---

[1] Henry Sand, Diese Zeitschr. **35**, 641 (1900). — Danneel, Dissertation Göttingen 1897. — Salomon, Theorie des Reststromes, den man bei polarisierten Elektroden beobachtet: Diese Zeitschr. **24**, 55 (1897), und **25**, 365 (1898) (Berichtigung). — Cottrell, Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem: Diese Zeitschr. **42**, 385 (1903). In letzterer Arbeit wird über den Einfluss des Rührens ziemlich dasselbe gesagt, was ich in der Dissertation (hier S. 63) geschrieben habe, ehe Cottrells Arbeit erschienen war.

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 263.

[3] Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900).

[4] Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 161 (1902). Die Anode bestand aus platiniertem *Pt*, an blankem *Pt* fand fast keine Oxydation statt.

Verfasser wendet auf das letzte Stadium der Reaktion das Massenwirkungsgesetz an, ein Verfahren, dessen Unzulässigkeit in der Notiz von Herrn Prof. Nernst beleuchtet wird. Die Sache stellt sich vielmehr ganz einfach so dar: solange die Kz der Oxalsäure so gross ist, dass noch kein Kz-Gefälle bis Null herab nötig ist, damit die Diffusion die durch den Strom verbrauchte Oxalsäure nachliefern kann, solange bleibt deren Kz an der Anode so gross und daher die Spannung so klein, dass sich kein Sauerstoff entwickeln kann. Bei zunehmender Verarmung steigt die Spannung immer schneller, bis bei sehr kleiner Oberflächenkz der Oxalsäure sich O_2 entwickelt. Dann wird unabhängig von der Stromdichte so viel Oxalsäure oxydiert, als nachdiffundiert, also eine der Kz proportionale Menge, während der übrige Strom O_2 entwickelt.

Ich habe mir zur Prüfung der Theorie eine elektrolytische Reduktion ausgesucht, deren Geschwindigkeit gleich sein musste der ebenfalls zu messenden AG eines festen Körpers, die des Jods. Elektrolysiert wurden ungesättigte Lösungen von Jod in normaler Chlorkaliumlösung mit wechselnden Mengen Jodkalium. Die Kathode war dieselbe wie bei der Elektrolyse von Säuren, doch erwies es sich als gleichgültig, ob sie platiniert war oder blank. Die Anode war, damit sich die Aussenkz des Jods nicht änderte, ein blankes Platinblech, in derselben Stellung wie vorhin die Zinkanode, und fast so gross wie die Kathode, damit sich kein festes Jod an ihr abschiede. Die Hilfselektrode war eine Öse aus dünnem Platindraht, ebenfalls wie die aus Zink angebracht.

Ist die Spannung der Hilfselektrode über die Kathode e, die Aussenkz des Jods c, die an der Kathode c_0, so gilt, da wir an den Elektroden Gleichgewicht annehmen müssen, $e = 0{\cdot}029 \log c/c_0$, indem ich den geringen Einfluss der verschiedenen Kz der Jodionen an beiden Stellen vernachlässige. Der Zahlenfaktor ist $\frac{0{\cdot}058}{2}$ wegen der Molekulargrösse J_2. Aus der Formel folgt, dass c_0 gegen c zu vernachlässigen ist, sobald e 0·1 Volt überschreitet. Dann ist also die Stromstärke äquivalent der Diffusionsgeschwindigkeit des Jods auf die Kz Null herab und unabhängig von der Spannung, solange kein Wasserstoff in merklicher Kz entsteht. Das ist aus meinen teils neutralen, teils ganz schwach sauren Lösungen auch bei 0·6 Volt noch nicht möglich. Die elektrolytische Überführung, der das Jod als J_3' unterliegen könnte, kommt bei dem grossen KCl-Überschuss in Wegfall.

Als Konstante gebe ich auch hier $A = 0{\cdot}27\ i/c$ an, wo c in Äquivalenten, nicht in Molen J_2 zu zählen ist. Die Oberfläche betrug hier

wie bei der Auflösung festen Jods im allgemeinen 18 qcm, und es wird, wo abweichend, darauf umgerechnet. Titriert wurden Proben der Lösung ab und zu während der Versuche, um die zuweilen merkliche Abnahme des Jodgehalts durch Verdampfung festzustellen, und zwar je 10 oder 20 ccm mit $^1/_{20}$- bis $^1/_{100}$-norm. Natriumthiosulfatlösung.

Die Versuche verliefen am glättesten und erforderten die kürzeste Zeit von allen in dieser Arbeit; die Einstellung von N (Fig. 5) nach einer Verschiebung erforderte nur einige Sekunden. Tabelle 23 zeigt die geringe Abhängigkeit des Stromes von der Spannung.

Tabelle 23.

Elektrolyse von zu $^1/_{10}$ gesättigter Jodlösung in 50 mln KJ-Lösung (normal an KCl) bei 20°.

	n	e	i	c	
a.	145	0·1	31·5	4·63	
		0·2	33		
		0·3	33		
		0·4	33·5		
		0·5	34		
		0·4	32·5		
		0·3	32		
		0·2	31·5		
		0·15	31·5		
	140	0·1	30		
		0·05	(28)	4·62	
Mittel	142		Mittel 32·2	4·62	A = 1·88
b.	198	0·25	38·3	4·48	2·30
	127	0·25	28·2		1·70
	174	0·25	34·5	4·46	2·10
	150	0·25	31·8	4·37	1·95

Aus b. folgt auch hier Proportionalität von A mit der Potenz von $^2/_3$ von n. Als Mittel der ganzen Tabelle folgt A_r = 1·95.

Die übrigen Versuche dienten dazu, den etwaigen Einfluss der Jod- und KJ-Kz, sofern sie den Molekularzustand des Jods beeinflussen, festzustellen; die Spannung wurde nicht mehr so stark variiert.

Die Konstante ist, wie die Tabellen 24 und 25 zeigen, von den Kz des Jods und KJ unabhängig. Die bei dem Versuch mit der kleinsten Jodkz (Tabelle 24, a) auftretende (übrigens unterhalb der Schwankungen aller andern Versuchsarten liegende) Vergrösserung beruht vielleicht darauf, dass hier schon der durch Reduktion des gelösten Sauerstoffs gelieferte Stromanteil neben dem übrigen Strom bemerkbar wird.

Tabelle 24.

Elektrolyse von Jodlösungen in 50 mln KJ-Lösung bei 20°.

n	e	i	c
	a.		
123	0·25	8·5	1·24
	0·35	8·7	
	0·15	8·1	
	0·2	8·2	
	0·25	8·3	
125	0·3	8·4	1·22
124		Mittel 8·37	
	$A = 1·85$	$A_r = 2·10$	

n	e	i	c
	b.		
125	0·3	66	10·35
	0·2	66	
	0·1	64	
125	0·25	66	10·25
125		Mittel 66	
	$A = 1·73$	$A_r = 1·95$	

Tabelle 25.

Elektrolyse von Jodlösungen in 10 mln KJ-Lösung bei 20°.

n	e	i	c
	a.		
154	0·25	13·0	1·91
	0·15	12·7	
	0·35	14·2	
	0·2	13·3	
171	0·3	14·1	1·85
	0·25	14·4	
	0·2	14·2	
174	0·3	14·4	1·80
166		13·8	1·85
	$A = 2·02$	$A_r = 1·90$	

n	e	i	c
	b. Lösung fast mit Jod gesättigt.		
134	0·2	85	12·8
	0·3	85	12·6
134	0·15	81	
131	0·15	82	12·4
128	0·35	82	12·3
132		83	12·5
	$A = 1·80$	$A_r = 1·95$	

Die Gegenversuche, Auflösung von festem Jod, fielen lange nicht so befriedigend aus. Es sollte sich ja die AG des Jods zur Sättigungsdifferenz verhalten wie die elektrolytische Reduktionsgeschwindigkeit zur Kz, oder die Konstante A sollte in beiden Fällen gleich sein. Ich versuchte, um der Kontrolle willen, auf verschiedene Art Körper von Jod herzustellen, aber es gelang mir nur auf eine Art, durch Aufschmieren von gepulvertem Jod mit Tragantlösung. Eine Schwierigkeit war, die Verdampfung des Jods während des Versuchs, die zu kleine Zahlen verursachen musste, möglichst klein zu machen. Das erreichte ich hauptsächlich dadurch, dass ich möglichst weit unter der Sättigung blieb, denn vom Verhältnis der Kz zur Sättigung hängt ja der Dampfdruck des Jods ab. Da die Sättigungsdifferenz sich zwischen zwei Beobachtungen prozentisch nur wenig änderte, berechne ich stets $A = \frac{r}{2·3026\,(C-c)} \cdot \frac{\Delta c}{\Delta t}$, also nach der nicht integrierten Formel. Die

Flüssigkeit war stets normal an Chlorkalium, um der bessern Vergleichbarkeit mit den elektrolytischen Versuchen willen. Ferner war schwach angesäuert, da ich das auf Grund eines Versuchs für günstiger hielt, ohne aber dessen sicher zu sein. Titriert wurden je 20 ccm mit 5 mln $Na_2S_2O_3$-Lösung, die immer frisch durch Verdünnen von 0·1-norm. Lösung hergestellt wurde. Bekanntlich lässt sich damit noch auf den Tropfen scharf titrieren. Von den Versuchen führe ich wieder einen als Beispiel vollständig an.

Tabelle 26.

Auflösung von Jod in 10 mln[1]) *KJ*-Lösung (normal an *KCl*, 20 mln an Essigsäure).

F = 16 qcm — *C* = 15 mln (von mir bestimmt)

Δt	*n*	*c* (mln)	*v*	*A*
		0·55		
5	151		1160	1·75
		0·80		
6·5	157		1140	1·65
		1·105		
7	154		1120	1·58
		1·415		
7·5	157		1100	1·30
		1·69		
7·5	154		1080	1·23
		1·95		
8·5	154		1060	1·22
		2·24		
	Mittel 155.			
	Nach Herausnehmen des Körpers:			
		2·285		
11·5	155		1020	—0·15
		2·235		

Die Abnahme der Kz nach Herausnehmen des Körpers zeigt, dass die Verdampfung bei der am Schluss herrschenden Kz (0·15 der Sättigung) *A* um 0·15 herabdrückt. Deshalb wurde es später vermieden, ein Zehntel der Sättigung zu überschreiten. Bei der grossen Empfindlichkeit der Jodometrie lassen sich so noch genügend viele Intervalle er-

[1]) Auf die Genauigkeit der Kz der „Zusätze“, d. h. der nicht die eigentliche Reaktion ausführenden Stoffe, habe ich nirgends grosse Sorgfalt verwendet. Bei den andern Versuchen kommt es auch wenig darauf an, nur hier etwas mehr, da die Löslichkeit des Jods stark von der Kz des *KJ* abhängt. Ein Teil der Fehler ist dadurch eliminiert, dass ich die Versuchslösungen und die zur Bestimmung der Löslichkeit dienenden aus derselben Lösung verdünnte. Der Einfluss der noch möglichen Abweichungen von einigen Prozenten verschwindet gegen die grossen beobachteten Unregelmässigkeiten.

zielen, und bei den Versuchen in 50 mln KJ-Lösung fällt diese Sorge ganz fort.

Die Verdampfung erklärt den Abfall von A lange nicht ganz, er muss auf einer Veränderung der Oberfläche beruhen, die, auch nach den starken Abweichungen der übrigen Versuche unter sich zu schliessen, vorkommen muss. Das Mittel der drei ersten Zahlen, reduziert auf $F = 18$ und $n = 150$, gibt $A_r = \mathbf{1{\cdot}85}$, also gut mit der Konstanten der elektrolytischen Jodreduktion (1·95) übereinstimmend, das aller Zahlen, mit Korrektion wegen der Verdampfung, $A_r = \mathbf{16{\cdot}8}$.

Die übrigen Versuche, mit Weglassung der allzusehr abweichenden Versuche und Zahlen, hatten folgende Resultate:

Tabelle 27.

Auflösung von Jod in 10 mln KJ-Lösung, normal an KCl, bei 20°.

C = mln.

1. Derselbe Körper wie in Tabelle 26. $F = 16$. Lösung 20 mln an Essigsäure. $c = 0{\cdot}1—1{\cdot}0$. $n = 155$.
   $A = 1{\cdot}32$ 1·20 1·26. Mittel 1·26. $A_r = 1{\cdot}4$.
2. Lösung 3 mln an HCl. $c = 0{\cdot}1—1{\cdot}3$. $A_r = 160$.
   $A = 1{\cdot}45$ 1·33 1·34 1·37. Mittel 1·37. $A_r = 1{\cdot}3$.
3. Lösung 1 mln an $^1/_2\,Na_2CO_3$. $c = 0{\cdot}1—1{\cdot}2$. $n = 159$.
   $A = 1{\cdot}80$ 1·29 1·44. Mittel 1·51. $A_r = 1{\cdot}45$.
4. Lösung 1·3 mln an HCl. $c = 0{\cdot}1—1{\cdot}2$. $n = 160$.
   $A = 1{\cdot}74$ 1·35 1·44. Mittel 1·51. $A_r = 1{\cdot}45$.
5. Körper mit weniger Tragant, Lösung schwach sauer.
   a. $c = 1{\cdot}3—1{\cdot}85$. $n = 174$.
   $A = 1{\cdot}78$ 1·84. $A_r = 1{\cdot}65$.
   b. $c = 0{\cdot}1—1{\cdot}0$. $n = 165$.
   $A = 1{\cdot}52$ 1·32 1·36. Mittel 1·40. $A_r = 1{\cdot}3$.
6. Derselbe Körper, Lösung schwach sauer: $c = 0{\cdot}3—2{\cdot}2$. $n = 155$.
   $A = 1{\cdot}45$ 1·30 1·46 1·35 1·39. Mittel 1·39, mit Korrektion wegen der Verdampfung $A_r = 1{\cdot}4$.
7. 50 mln KJ-Lösung. $C = 47{\cdot}3$. $c = 0{\cdot}4—4{\cdot}6$.
   a. $n = 128$. $A = 1{\cdot}32$ 1·12 1·08 0·95. Danach ist der Körper mit Luftblasen und Tragantschicht bedeckt.
   b. Nachdem diese abgestreift, $n = 143$.
   $A = 1{\cdot}60$ 1·56. $A_r = 1{\cdot}63$. Von a. nur 1. Zahl benutzt ($A_r = 1{\cdot}45$). Mittel $A_r = 1{\cdot}57$.

Wie man sieht, weichen die Zahlen mehr als bei allen andern Versuchen voneinander ab, sowohl die A_r als die A in den einzelnen Versuchen. Vielleicht liegt es daran, dass der Tragant sich nicht glatt mit auflöst oder die innere Reibung der Diffusionsschicht vermehrt. In Anbetracht dessen ist es eine recht gute Übereinstimmung mit der Theorie, dass das Gesamtmittel, $A_r = 1{\cdot}5$, wenigstens Dreiviertel des

Wertes für die elektrolytische Jodreduktion beträgt. Der Unterschied zwischen der AG der gegossenen Benzoesäure in Wasser und der der Magnesia in Benzoesäure war grösser.

Ein weiterer Fall, an dem sich die hier aufgestellte Theorie vielleicht wird prüfen lassen, ist die elektrolytische Metallabscheidung. Eine gewisse Bestätigung liefert bereits die Arbeit von Siegrist[1]) über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure. Ich wollte die elektrolytische Abscheidungsgeschwindigkeit des Silbers mit der AG eines nicht sehr löslichen Silbersalzes, des Acetats, vergleichen, die wieder gleiche Konstanten haben sollten, wenn in beiden Fällen das Anion im Überschuss war. Aber der Versuch scheiterte an der äusserst schwammigen Abscheidung des Silbers, und ich verweise daher wegen der elektrolytischen Versuche, sowie der gelungenen Auflösungsversuche von Silberacetat auf die Dissertation. Dieselbe Störung scheint, wenn auch nicht so stark, bei Siegrists Versuchen mitzuspielen, und möglicherweise scheiden sich alle Metalle gerade unter den für solche Versuche nötigen Bedingungen schwammig ab, denn der Umstand, dass die Reaktion an den erhöhten Stellen der Oberfläche wegen des dort grössern Kz-Gefälles am schnellsten erfolgt, ebnet bei Auflösungsvorgängen die Oberfläche, vergrössert dagegen bei Fällungsreaktionen die Unebenheit.

Die Dicke δ der Diffusionsschicht.

Es ist $A = \frac{DF}{2{\cdot}3026\,\delta}$, also $\delta = \frac{DF}{2{\cdot}3026\,A}$. Ist A, wie bei mir, in ccm/Min., D dagegen in qcm/Tag ausgedrückt, so ist durch 1440 zu dividieren, und rechne ich δ in μ (Tausendstel mm), so wird:

$$\delta = \frac{3\,DF}{A}\,\mu. \qquad (7)$$

Da sich A der Potenz $^2/_3$ der Rührgeschwindigkeit proportional fand, ist es δ der Potenz $-{}^2/_3$; ich will jetzt δ nur für $n = 150$ angeben, also A_r zugrunde legen, und diesen Wert δ_r nennen. Bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 30° sinkt δ bei der Auflösung von Benzoesäure in Wasser und der von Magnesia in Benzoesäure und Salzsäure um 13—20%, je nachdem ich die Zunahme des DK in diesem Bereich zu 30 oder 20% annehme. Die innere Reibung des Wassers

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 273 (1901).

nimmt von 20 bis 30° um 20% ab, danach scheint δ der Reibung der Lösung oder einer Potenz derselben wie $^2/_3$ proportional zu sein. Sonst liegen brauchbare Versuche bei 30° nur über die Auflösung des Marmors und Magnesiums in HCl und die elektrolytische Zersetzung von HCl vor, und da ist die Beschleunigung gegen 20° allerdings so klein, dass für die Abnahme von δ höchstens 8% übrig bleiben. Die Reibung der betreffenden Lösungen nimmt nicht schwächer als die des Wassers ab.

Ich lasse jetzt die Werte von δ_r bei 20° folgen, wie sie sich aus Gl. 7 berechnen, d. h. unter der Voraussetzung, dass alle Versuche den ungestörten Diffusionsvorgang repräsentieren.

Tabelle 28. Werte von δ_r bei 20°.

Reaktion	A_r	D angenommen zu	δ_r
Benzoesäure in Wasser, gegossen	2·3	0·75	20 μ
„ „ „ aufgeschmiert	1·5	„	30
Magnesia in Benzoesäure	1·55	„	29
„ in Essigsäure	2·05	0·95	28
„ in $HCl + MgCl_2$	8·1	6·7 [1])	50
		5·9 [2])	44
Marmor in $HCl + MgCl_2$	11	6·7	36
		5·9	32
Magnesium in $HCl + MgCl_2$ und Elektrolyse von „ „	7·7	6·7	52
		5·9	46
Magnesium in Benzoesäure	2·1	0·75	21·5
Elektrolyse von „	1·45	„	31
Jodreduktion } $F = 18$	1·95	0·66	18·3
Jodauflösung } $F = 18$	1·5	„	23·7
Auflösung von Silberacetat in reinem Wasser	1·55	1·0	39
		0·8	31

Die Werte sind, das ist sehr bemerkenswert, nicht unwahrscheinlich und vor allem von gleicher Grössenordnung. Dazu beruhen die für die Jodreaktionen angegebenen kleinsten Werte auf einem unsichern Wert des DK[3]).

Zusammenfassung.

Es wird eine Auffassung der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen geprüft, die Herr Prof. Nernst als Verallgemeinerung der Theorie von Noyes und Whitney über die Auflösungsgeschwin-

[1]) 90% des DK von $H^{\cdot}$.

[2]) 80% des DK von $H^{\cdot}$.

[3]) Euler (Wied. Ann. **63**, 273) gibt als DK des Jods bei 12° 0·5 an, woraus mit einem sehr hoch, zu 4%, angenommenen Temperaturkoeffizienten 0·66 bei 20° folgt.

digkeit fester Körper ausgesprochen hat. Danach besteht in der Grenzfläche zwischen zwei miteinander reagierenden Phasen stets Gleichgewicht (wenigstens sicher in bezug auf Stoffe, die direkt aus der einen Phase in die andere übertreten); die eigentlichen chemischen Prozesse finden im Innern einer Phase statt, und wenn sie schnell genug verlaufen (was bei reinen Ionenreaktionen stets der Fall sein wird), so ist die Reaktionsgeschwindigkeit allein bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentrationsunterschiede zwischen der Grenzfläche und dem Innern der Phasen durch Diffusion ausgleichen. Durch Rühren werden erst übersichtliche Verhältnisse geschaffen, indem dann das Konzentrationsgefälle auf eine dünne Schicht beschränkt wird, deren Dicke δ bei der Rührgeschwindigkeit 150 sich aus meinen Versuchen zwischen 0·018 und 0·052 mm berechnet.

Untersucht wurden Reaktionen zwischen wässerigen Lösungen und festen Körpern, die alle fast ein und dieselbe Oberflächengrösse hatten. Die Hauptergebnisse sind folgende:

1. Sämtliche untersuchten Reaktionsgeschwindigkeiten waren genau oder annähernd der Potenz $^2/_3$ der Rührgeschwindigkeit proportional. Die Diffusionsschicht wird also mit zunehmender Rührgeschwindigkeit kleiner. Ob Gasentwicklung trotz des Rührens noch Einfluss hat, wurde nicht sichergestellt, jedenfalls ist er nicht gross.

2. Es kommt nicht auf die wahre Grösse der Oberfläche, sondern nur auf ihre quadratischen Dimensionen an. Erst wenn die Unebenheit sehr gross wird, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Dagegen ist bisweilen ein Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit unzweifelhaft, der noch unaufgeklärt ist und nicht auf verschiedener Rauhigkeit beruht.

3. Auch bei gleicher Rührgeschwindigkeit hängt die Dicke der Diffusionsschicht noch von der Anordnung ab. Die Auflösungsgeschwindigkeit der Benzoesäure pro qcm war bei mir beträchtlich verschieden von der, die andere Beobachter bei gleicher Rührgeschwindigkeit fanden.

4. Die Hauptversuche sind bei 20° gemacht. Von den auch bei 30° untersuchten Reaktionen war bei einigen die Geschwindigkeit 1·5 mal so gross als bei 20°; diese Vergrösserung setzt sich zusammen aus der des DK (Diffusionskoeffizienten) und der Änderung von δ, und es folgt eine Abnahme von δ mit der Temperatur, entsprechend der verminderten innern Reibung der Lösung.

5. Die Geschwindigkeit einer Reaktion, wo ein gelöster Stoff verbraucht wird, der an der Grenzfläche des festen Körpers nicht in merklicher Konzentration bestehen kann, ist nach der Theorie proportional

der Konzentration des reagierenden gelösten Stoffs, wenn sein DK konstant ist, so dass $A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{c_1}{c_2}$ (Bezeichnungen siehe Seite 59) während der Reaktion konstant ist. Das hat sich in allen mit Erfolg untersuchten Fällen bestätigt, die unter 6. bis 9. aufgezählt werden.

6. Diese Konstante A ist gleich

$$\frac{\text{Oberfläche} \times \text{DK}}{2{\cdot}3026^{1)} \times \text{Dicke der Diffusionschicht}},$$

hängt also bei gegebener Anordnung, Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Oberfläche nur noch vom DK ab. Ob sie ihm proportional ist oder schwächer mit ihm ansteigt (mit andern Worten, ob die Diffusionsschicht von ihm abhängt), konnte nicht sichergestellt werden, dass sie ihm aber parallel geht, wird dadurch bewiesen, dass in der Reihenfolge: Benzoesäure, Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure sowohl der DK als die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesiumhydroxyd in diesen Säuren bei Gegenwart ihrer Magnesiumsalze ansteigt (in HCl erfolgt die Auflösung etwa fünfmal so schnell als in Benzoesäure), während in der Reihenfolge der Stärke Benzoe- und Essigsäure vertauscht sind.

7. Die Natur des festen Körpers kann keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, wenn nur an seiner Oberfläche die Konzentration des diffundierenden Stoffes praktisch Null ist. Das bestätigte sich an folgenden Beispielen: In Benzoesäure lösten sich basisches Magnesiumkarbonat und metallisches Magnesium etwa ebenso schnell wie Magnesia, $Ca(OH)_2$ dagegen bedeutend schneller, was wegen seiner beträchtlichen Löslichkeit ebenfalls aus der Theorie folgt. In Salzsäure löste sich Magnesium ebenso schnell wie Magnesia, Marmor dagegen nur annähernd, nämlich um 40% schneller.

8. Auch die elektrolytische Abscheidungsgeschwindigkeit von Wasserstoff[2]) an einer platinierten Platinkathode, die die Stelle des Auflösungskörpers einnimmt, aus Benzoe- und Salzsäurelösungen mit grossem Überschuss von Chlorkalium fand sich in gewissen Grenzen der Kathodenspannung unabhängig von dieser und gleich der Auflösungsgeschwindigkeit der Magnesia. Durch die angewandte Spannung wird eben die Konzentration der Säure an der Kathode auf einem praktisch verschwindenden Wert gehalten.

---

[1]) wegen des Gebrauchs von dekadischen statt natürlicher Logarithmen.

[2]) Gemessen an der Stromstärke, wodurch die Formel für A eine andere wird (siehe Seite 47).

9. Das wichtigste Ergebnis ist folgendes: Die Konstante für die Auflösung eines löslichen Körpers in Wasser ist $A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{C - c_1}{C - c_2}$, die für eine Reaktion der besprochenen Art ist $A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{c_1}{c_2}$. Beide Konstanten müssen gleich sein, wenn im zweiten Falle eine Lösung des sich im ersten Falle lösenden Stoffes reagiert. Damit ist die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion auf die eines physikalischen Vorgangs zurückgeführt. Der Beweis wurde in mehreren Fällen erbracht:

a. Bei der Auflösung der Benzoesäure in Wasser und der der Magnesia in Benzoesäure war die Konstante A annähernd gleich; völlig allerdings nur, wenn man die nur in einem Versuch gelungene Auflösung von mit Tragant aufgeschmierter Benzoesäure zugrunde legt, während gegossene Säure um 50% höhere Zahlen lieferte. Anderseits stimmte die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Benzoesäure sehr gut mit der der gegossenen Benzoesäure überein.

b. Bei der Auflösung von festem, mit Tragant aufgeschmiertem Jod und der elektrolytischen Reduktion von Jodlösungen an einer Platinkathode, beide Prozesse in normaler Chlorkaliumlösung mit wechselndem Jodkaliumgehalt, verhielten sich die Konstanten wie 3 : 4. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Unregelmässigkeit der Auflösung des festen Jods ausreichend.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im physikochemischen Institut zu Göttingen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Nernst, für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre unermüdliche Förderung, sowie den Herren Assistenten Prof. Coehn, Prof. Rothmund, Dr. Bose für ihre mannigfachen Ratschläge, namentlich die Ausführung der Versuche betreffend, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Nachtrag
zu meiner Abhandlung über Quecksilberhaloide[1]).

Von

M. S. Sherrill.

Herr Luther macht mich freundlichst auf eine Vernachlässigung aufmerksam, die ich in meiner Abhandlung begangen habe. Es wurde nämlich angenommen, dass die Merkurihaloide wegen ihrer geringen Konzentration wesentlich nach dem Schema:

$$HgX_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2X' \qquad (1)$$

dissoziiert seien, ohne dass die Stufe:

$$HgX_2 \rightleftarrows HgX^{\cdot} + X' \qquad (2)$$

zu berücksichtigen sei, für die Morse[2]) die Dissoziationskonstante ermittelt hat. Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich aber leicht die Beziehung:

$$\frac{[HgX^{\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = [X'].k, \qquad (3)$$

worin nach Morse sich berechnet:

$X =$	Cl	Br	J
$k =$	$2{\cdot}8.10^7$	$2{\cdot}5.10^9$	$2{\cdot}5.10^{13}$

Man sieht also, dass nur wenn $[X']$ ausserordentlich klein wird, die Konzentration $[Hg^{\cdot\cdot}]$ in die Grössenordnung derjenigen von $[HgX^{\cdot}]$ hinaufkommen kann. Für den Fall des Sublimats kann man aus einer Bestimmung von Ley[3]) mit ziemlicher Sicherheit die Grösse $[X'] = 3{\cdot}4.10^{-4}$ ermitteln, wenn man die Leitfähigkeit mit Ley vollständig der hydrolytisch abgespaltenen HCl zuschreibt. Mit diesem Wert würde sich also für die Sublimatlösung:

$$\frac{[HgCl^{\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = 3{\cdot}4.10^{-4}.2{\cdot}8.10^7 = 0{\cdot}95.10^4$$

ergeben, somit die Dissoziation von $HgCl_2$ wesentlich nach (2) sich vollziehen. Dann kann man aber auch mit grosser Annäherung:

[1]) Diese Zeitschr. **43, 705—740 (1903).**

[2]) Diese Zeitschr. **41, 709 (1902).**

[3]) Diese Zeitschr. **30, 247. 249 (1899).**

$$[HgX^{\cdot}] = [X'] \qquad (4)$$

setzen, was auch für $X = Br$ und $= J$ folgt. Denn selbst der sicher viel zu geringe Wert von $[Br']$, resp. $[J']$, den man findet, wenn man mit der S. 739 meiner Abhandlung gefundenen Dissoziationskonstante K_2 für $HgX_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2X'$ für die gesättigten HgX_2-Lösungen die X'-Konzentration berechnet, ergibt in (3) eingesetzt bereits $[HgBr^{\cdot}] = 120\,[Hg^{\cdot\cdot}]$ und $[HgJ^{\cdot}] = 10^4\,[Hg^{\cdot\cdot}]$.

Mit der Gültigkeit von (4) geht dann eine interessante Tatsache Hand in Hand, auf die mich ebenfalls Herr Luther liebenswürdig aufmerksam gemacht hat, dass nämlich, wie aus (3) hervorgeht, die Konzentration: $[Hg^{\cdot\cdot}] =$ konstant,
d. h. von der Gesamtkonzentration des HgX_2 unabhängig ist, solange es klein gegen $[HgX^{\cdot}]$ ist und sich in reiner HgX_2-Lösung befindet.

Unter diesen Verhältnissen berechnen sich in den gesättigten Merkurihaloidlösungen folgende Ionen-, resp. Molekelarten in folgenden Konzentrationen (Mol/Liter):

von	X =		
	Cl[1]	Br	J
$[HgX_2]$	$2{\cdot}6 . 10^{-1}$	$1{\cdot}7 . 10^{-2}$	$1{\cdot}3 . 10^{-4}$
$[HgX^{\cdot}] = [X']$	$2{\cdot}7 . 10^{-4}$	$0{\cdot}9 . 10^{-5}$	$1{\cdot}8 . 10^{-8}$ [2]
$[Hg^{\cdot\cdot}]$	$3{\cdot}5 . 10^{-8}$	$0{\cdot}9 . 10^{-9}$	$1 \;. 10^{-13}$ [3]
$[HgX_4'']$	$1{\cdot}6 . 10^{-6}$	$2{\cdot}8 . 10^{-8}$	$2 \;. 10^{-14}$ [4]

Der Vergleich der so berechneten Zahl $[HgCl^{\cdot}] = [Cl'] = 2{\cdot}7 . 10^{-4}$ mit der zitierten nach Leys Beobachtungen berechneten $[Cl'] = 3{\cdot}4 . 10^{-4}$ lässt die Unterlage der Rechnung als annähernd richtig erkennen. Damit modifizieren sich nun auch meine Schlüsse (S. 740) über den Vergleich der $Hg_2^{\cdot\cdot}$- und $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen in den gesättigten Merkuro- und Merkurisalzlösungen, indem sich:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}] > [Hg^{\cdot\cdot}]$$

ergibt, so dass nunmehr die Merkuriionenkonzentrationen von den von Bodländer aus der Bildungswärme berechneten erheblich abweichen, dagegen sich die Vermutung bestätigt, die Abegg und Bodländer[5]) bezüglich dieser Konzentrationen auf Grund des Unterschiedes in der Elektroaffinität von Merkuri- und Merkuroquecksilber ausgesprochen haben.

---

[1]) Durch Berücksichtigung der Hydrolyse (siehe folgende Abhandlung von Luther) ändern sich die Beträge, ohne dass jedoch ihre Grössenordnung berührt würde.

[2]) Berechnet mit K_3 von Morse, Diese Zeitschr. **41**, 733 (1902).

[3]) Berechnet mit dem Mittel der Dissoziationskonstante K_2 von Sherrill, Diese Zeitschr. **43**, 739 (1903).

[4]) Berechnet mit K_5 von Sherrill, Diese Zeitschr. **43**, 735 (1903).

[5]) Americ. Chem. Journ. **28**, 227 (1902).

Was die Beständigkeit von festem Merkuri- neben Merkurohaloid und *Hg*-Metall betrifft (siehe S. 740), so erscheint diese nicht mehr ganz ausgeschlossen, da sie nach Ogg und Abel:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}] = 120\,[Hg^{\cdot\cdot}] \tag{5}$$

erfordert, und wenigstens dem Sinne und der Grössenordnung ihres Betrages nach die beiden Ionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen sich derart unterscheiden.

Dagegen zeigt die folgende Überlegung[1]), dass eine gesättigte Merkurohaloidlösung weit von einer Sättigung mit Merkurihaloid entfernt ist.

Bezeichnen wir nämlich das Löslichkeitsprodukt der Merkurohaloide:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}]\,.\,[X']^2 = s_0 \tag{6}$$

und die Dissoziationskonstante der Merkurihaloide:

$$[Hg^{\cdot\cdot}]\,.\,[X']^2 = D_i\,.\,[HgX_2], \tag{7}$$

so ergibt (7) : (6) in der gemeinsamen an Merkurohaloid gesättigten Lösung beider Salze, wo also $[X']$ identisch wird:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}\,.\,\frac{s_0}{D_i} = [HgX_2],$$

woraus mit (5) folgt:

$$[HgX_2] = \frac{s_0}{120\,D_i}\,. \tag{8}$$

Durch Einsetzen der Werte von s_0 und D_i findet man:

	in der gesättigten Lösung von Hg_2X_2 $X =$		
	C	*Br*	*J*
$[HgX_2]$	$2{\cdot}9\,.\,10^{-6}$	$2{\cdot}4\,.\,10^{-6}$	$4\,.\,10^{-6}$ Mol/Liter.

d. h. die verschiedenen an Merkurohaloid gesättigten Lösungen stellen bemerkenswerterweise annähernd äquivalente Lösungen der verschiedenen Merkurihaloide von der Konzentration $3\,.\,10^{-6}$-norm. dar.

Man kann dies Ergebnis auch rückwärts bestätigen aus den Löslichkeiten der Merkurihaloide in den Alkalihaloiden, wobei sich aus den Tabellen 6, 13 und 18 (Seite 722, 728 und 732) meiner Arbeit nach den Messungen von Abegg und Frau Haber, resp. Richards:

$X =$	*J*	*Br*	*Cl*
$K_4 = \frac{[HgX_4'']}{[X']^2}$	$2{\cdot}02$	$0{\cdot}088$	$2\ .20^{-4}$
$K_1 =$	$7{\cdot}3\,.\,10^5$	$2{\cdot}8\,.\,10^4$	90
$K_4/K_1 =$	$2{\cdot}8\,.\,10^{-6}$	$3{\cdot}1\,.\,10^{-6}$	$2{\cdot}2\,.\,10^{-6}$

---

[1]) Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 553 (1903).

fand. Dies K_4 unterscheidet sich von der aus meinen Verteilungsversuchen erhaltenen Konstanten:

$$K_1 = \frac{[HgX_4'']}{[HgX_2] \, . \, [X']^2}$$

nur um den Faktor $\frac{1}{[HgX_2]}$, so dass also:

$$K_1 = \frac{K_4}{3 \, . \, 10^{-6}} \quad \text{oder} \quad \frac{K_4}{K_1} = 3 \, . \, 10^{-6}$$

sein sollte. Wie die Tabelle zeigt, ist dies auch mit genügender Annäherung der Fall. Am wenigsten gut ist die Übereinstimmung beim Chlorid, doch lehrt ein Blick auf meine frühere Tabelle 21 (**43,** 734), dass hier der Wert $K_1 = 90$ nur einen obern Grenzwert bedeuten kann. Würde ich bei noch geringern $HgCl_2$-Konzentrationen die Verteilung haben bestimmen können, so dürfte sich die Konstante K_1 wohl noch etwas niedriger ergeben haben. Nach der eben gegebenen Tabelle zu urteilen, sollte $K_1 = 70$ der Wahrheit sehr nahe liegen. Dass die Konstante $K_1 = 90$ oder 70 der Grössenordnung nach richtig ist, zeigt übrigens ja auch die gute Übereinstimmung der aus ihr errechneten Dissoziationskonstante:

$$[Hg^{\cdot\cdot}] \, . \, [Cl']^2 = 10^{-14}$$

mit den von Luther und von Morse gefundenen Werten.

Ich benutze ferner die Gelegenheit, einer freundlichen Aufforderung von Herrn Prof. Behrend gern folgend, mit Bezug auf meine Anmerkungen **43,** 711, [4]) und 735, [1]) darauf hinzuweisen, dass er selbst bereits in dieser Zeitschrift **15,** 498 (1894) schon lange die an seinen ursprünglichen Zahlen nötigen Korrekturen angegeben hat, was ich leider ebenso wie Wilsmore übersehen hatte. Dadurch kommen die Behrendschen Messungen mit den von mir bevorzugten zwar nicht ganz, aber doch erheblich näher in Übereinstimmung.

Endlich bitte ich auf S. 722 und 723 meiner Arbeit überall im Text die Bezeichnung der Tabellen-Nummern um 1 zu erhöhen, um sie der Bezifferung der Tabellen selbst konform zu machen.

Breslau, Physik.-chem. Abteilung des Chem. Universitätslaboratoriums.
Juni 1903.

Die Hydrolyse des Quecksilberchlorids.

(Bemerkung zur vorstehenden Notiz des Herrn M. S. Sherrill.)

Von

R. Luther.

Die vorstehenden Rechnungen von Herrn Sherrill enthalten insofern eine Unsicherheit, als der etwaige Einfluss der Hydrolyse von Quecksilberchlorid auf die gefundenen Zahlen nicht berücksichtigt wird. Es wir nämlich zunächst die Konzentration von *Cl*-Ion in einer gesättigten Sublimatlösung aus den Leyschen[1]) Leitfähigkeitsmessungen berechnet, und zwar unter der Voraussetzung, dass die Leitfähigkeit nur von der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure herrührt. Die so berechnete *Cl*-Ionkonzentration erweist sich als nahe übereinstimmend mit der *Cl*-Ionkonzentration, die sich aus dem von Morse[2]) bestimmten Gleichgewicht $(HgCl^{\cdot}).(Cl') = 2{\cdot}8.10^{-7}\,(HgCl_2)$ berechnet[3]), und zwar unter der Voraussetzung, dass $(HgCl^{\cdot}) = (Cl')$, dass also keine hydrolytisch abgespaltene Salzsäure vorhanden ist. Im Gegensatz zu Sherrill ist aus der angenäherten Übereinstimmung der auf beiden Wegen gefundenen (Cl')-Werte zu schliessen, dass entweder die Hydrolyse nicht so stark, wie angenommen ist, oder dass die von Morse ermittelte Konstante falsch bestimmt ist. Im folgenden soll gezeigt werden, dass bei nicht allzu verdünnten Lösungen die Leitfähigkeit in der Tat nicht ausschliesslich von der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure stammen kann, und dass man aus den Leyschen Leitfähigkeits-, sowie den Morseschen Gleichgewichtsmessungen sogar die Art und angenähert auch die Konstante der hydrolytischen Dissoziation von Sublimat ermitteln kann.

Zunächst fragt es sich, ob nicht die elektrolytische Dissoziation von Quecksilberchlorid in $HgCl^{\cdot}$ und Cl' für sich genügt, um die gefundene Leitfähigkeit zu erklären. Eine annähernde Rechnung ergibt,

---

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 249 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **41**, 709 (1902).

[3]) Im folgenden soll das Symbol (X) die Konzentration des Stoffes X in Molen pro Liter bezeichnen.

dass dies nicht möglich ist, und dass in verdünnten Lösungen die hydrolytische Dissoziation bedeutend grösser als die elektrolytische ist. Für eine Lösung: $HgCl_2$ in 32 Litern berechnet sich nämlich nach Morse die Konzentration des $HgCl^{\cdot}$, resp. Cl'-Ions (bei Abwesenheit von Hydrolyse) zu ca. $87 . 10^{-6}$ Mol/Liter. Selbst wenn man für die Beweglichkeit des $HgCl^{\cdot}$-Ions den unwahrscheinlich hohen Wert 100 annimmt, würde die spezifische Leitfähigkeit sich zu $\varkappa = 13 . 10^{-6}\,\mathrm{Ohm}^{-1} . \mathrm{cm}^{-1}$ bei 25° berechnen, während Ley hierfür den Wert $\varkappa = 68 . 10^{-6}\,\mathrm{Ohm}^{-1} . \mathrm{cm}^{-1}$ fand. Mindestens 70% der Leitfähigkeit werden also durch die hydrolytisch abgespaltene Salzsäure bedingt.

Über die Art der Hydrolyse geben die Leyschen Leitfähigkeitszahlen ebenfalls Aufschluss. Wir können folgende Schemata für die Hydrolyse als möglich aufstellen.

1. $HgCl_2 + H_2O = HgClOH + H^{\cdot} + Cl'$ konst. $= \varkappa \sqrt[3]{v}$
2. $HgCl_2 + H_2O = HgClOH$ (fest) $+ H^{\cdot} + Cl'$ $= \varkappa \sqrt[2]{v}$
3. $2\,HgCl_2 + H_2O = (HgCl)_2O + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$ $= \varkappa \sqrt[5]{v^2}$
4. $HgCl_2 + H_2O = HgO + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$ $= \varkappa \sqrt[5]{v}$
5. $HgCl_2 + H_2O = HgO$ (fest) $+ 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$ $= \varkappa \sqrt[4]{v}$
6. $HgCl_2 + H_2O = HgOH^{\cdot} + H^{\cdot} + 2\,Cl'$ $= \varkappa \sqrt[4]{v}$

Wird die elektrolytische Dissoziation von Quecksilberchlorid zunächst vernachlässigt, so ist z. B. für das Gleichgewicht (1):

$$(HgClOH) = (H^{\cdot}) = (Cl') = \text{konst.} \times \sqrt[3]{(HgCl_2)}$$

und mithin die spezifische Leitfähigkeit:

$$\varkappa = 0{\cdot}35\ (H^{\cdot}) + 0{\cdot}075\ (Cl') = 0{\cdot}425 \times \text{konst.}\ \sqrt[3]{HgCl_2}.$$

Wegen der ausserordentlich geringen elektrolytischen und hydrolytischen Dissoziation kann die Konzentration des undissoziierten Quecksilberchlorids $(HgCl_2)$ gleich der gesamten (analytischen) also $= \frac{1}{v}$ gesetzt werden. Es muss also $\varkappa \sqrt[3]{v} =$ konst. sein. Analog ergeben sich die übrigen in der letzten Spalte angeführten Beziehungen[1]).

[1]) Die vorstehenden Auseinandersetzungen haben insofern etwas allgemeineres Interesse, als in ihnen die bisher meines Wissens noch nicht eingehend untersuchte Hydrolyse sehr wenig dissoziierter Elektrolyte behandelt wird. Allerdings ist die Zahl der hierher gehörigen Beispiele gering (hierzu würden z. B. die Verseifungsgleichgewichte der Ester starker Säuren, wie CH_3Cl usw., gehören; ferner die Hydrolyse von Ferrirhodanid, worauf mich Herr Dr. Ley freundlichst aufmerksam machte).

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen von Ley mit den zugehörigen nach den verschiedenen Schemata berechneten Konstanten zusammengestellt. Die Daten von Ley sind auf Ohm^{-1} cm^{-1} umgerechnet.

$v = 1/(HgCl_2)$	$\varkappa$	$\varkappa\sqrt[2]{v}$	$\varkappa\sqrt[5]{v^2}$	$\varkappa\sqrt[3]{v}$	$\varkappa\sqrt[4]{v}$	$\varkappa\sqrt[5]{v}$
32	68.10^{-6}	38	27	22	16	14.10^{-5}
64	51 „	41	27	21	15	12 „
128	39 „	44	27	19	13	10 „
256	30 „	48	27	19	12	9 „
512	23 „	53	28	19	11	8 „

Wie ersichtlich, sind die Ausdrücke $\varkappa\sqrt[5]{v^2}$ und nächstdem $\varkappa\sqrt[3]{v}$ bei weitem am konstantesten, so dass wahrscheinlich die Hydrolyse nach:

$$2\,HgCl_2 + H_2O = (HgCl)_2O + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl'$$

oder nach: $$HgCl_2 + H_2O = HgClOH + H^{\cdot} + Cl'$$ erfolgt[1])

Auch aus den Leitfähigkeitsmessungen Kahlenbergs (Journ. Phys. Chem. 1901, 349) bei 95°, die sich von $v_{1/2\,HgCl_2} = 2$ bis $v_{1/2\,HgCl_2} = 2048$ erstrecken, ergibt sich, dass $\varkappa v^{2/5}$ oder, was auf dasselbe herauskommt, $\Lambda v^{-3/5}$ eine Konstante ist, wie folgende Tabelle zeigt:

$v_{1/2\,HgCl_2} =$	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	
$\Lambda v^{-3/5} =$	1·3	0·9	1·2	1·0	1·1	1·2	1·0	1·0	1·1	1·2	1·1	Mittel 1·1

Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass, wenn für eine Reihe zusammengehöriger Paare der Grössen a und b die vermutete Funktion die Gestalt $ab^x =$ konst. hat, man x am einfachsten graphisch ermitteln kann, indem man log a und log b als Ordinaten wählt; x ist dann gleich dem Tangens des Neigungswinkels der Geraden. Sind die Intervalle von log b konstant, so kann man x leicht auch rechnerisch nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Behandelt man in dieser Weise die Zahlen von Ley und Kahlenberg, so findet man als rein empirischen Ausdruck für die Konstante aus den Leyschen Zahlen $\varkappa v^{0·386}$, resp. $\Lambda v^{-0·614}$, aus den Kahlenbergschen Zahlen $\varkappa v^{0·399}$, resp. $\Lambda v^{-0·601}$ an Stelle des theoretischen $\varkappa v^{0·400}$, resp. $\Lambda v^{-0·600}$. Die Abweichung der gefundenen Exponenten von den theoretischen rührt offenbar daher, dass mit steigender Konzentration die elektrolytische Dissoziation neben der hydrolytischen in zunehmendem Masse zur Geltung kommt, wodurch die Konzentration des raschesten Ions H herunter gedrückt wird. Die etwas bessere Annäherung der Kahlenbergschen Exponenten an die theoretischen kann dadurch erklärt werden, dass bei 95° die Hydrolyse viel stärker gegenüber der elektrolytischen Dissoziation überwiegt, als bei 25°.

Um zwischen den obigen beiden Formeln zu entscheiden, kann man aus den Leyschen Leitfähigkeitsmessungen und der Morseschen Dissoziationskonstante unter der Annahme, dass das Ion $HgCl^{\cdot}$ eine

[1]) Ley prüft die Formel $\Lambda v^{-1/2}$, resp. $\varkappa\sqrt{v} =$ konst. und findet keine Konstanz. Er gibt keine Begründung seiner Formel.

Beweglichkeit von rund 50 hat, für jede Verdünnung die Konzentration der Ionen $H^\cdot$, Cl' und $HgCl'$ berechnen. Da im erstern Fall $H^\cdot = \frac{1}{2}(Hg_2Cl_2O)$ ist, müsste $(H^\cdot)^3(Cl')^2\, v^2 =$ konst. sein; analog ergibt sich für die zweite Art der Hydrolyse $(H^\cdot)^2.(Cl')\, v =$ konst.

In der folgenden Tabelle sind diese beiden Ausdrücke für die einzelnen Verdünnungen aus den Konzentrationen von $H^\cdot$-Ion und Cl'-Ion berechnet. Bei der Berechnung wurde $l_{H^\cdot} = 350$, $l_{Cl'} = 75$, $l_{HgCl} = 50$ und $(HgCl') \times (Cl') = 2{\cdot}8 \times 10^{-7}\, (HgCl_2)$ angenommen[1].

$v = 1/(HgCl_2)$	$H^\cdot$	$(HgCl')$	(Cl')	$(H^\cdot)^2.(Cl').v$	$(H^\cdot)^3.(Cl')^2.v^2$
32	147.10^{-6}	45.10^{-6}	192.10^{-6}	13.10^{-11}	12.10^{-17}
64	112 „	31 „	143 „	11 „	12 „
128	84 „	21 „	105 „	10 „	11 „
256	65 „	14 „	79 „	9 „	12 „
512	52 „	9 „	61 „	9 „	14 „

Wie ersichtlich, ist der Ausdruck $(H^\cdot)^3(Cl')^2v^2$ viel konstanter, als $(H^\cdot)^2(Cl')v$, so dass auch diese Rechnung für die Wahrscheinlichkeit der Hydrolyse nach: $2\,HgCl_2 + H_2O = (HgCl)_2O + 2\,H^\cdot + 2\,Cl'$ spricht, jedoch sind die Grundlagen der Rechnung zu unsicher, um die definitive Entscheidung zu ermöglichen. Man könnte überhaupt einwenden, dass die gemachten Annahmen z. B. der Wert 50 für l_{HgCl} zu willkürlich sind. Eine Durchrechnung unter veränderten Annahmen ($l_{H^\cdot}$ 340 statt 350; $l_{HgCl'} = 20$, resp. 80 statt 50; $(HgCl')(Cl') = 2{\cdot}6$, resp. $3{\cdot}0 \times 10^{-7}\, (HgCl_2)$ statt $= 2{\cdot}8 \times 10^{-7}\, (HgCl_2)$ usw.) ergibt aber, dass der Ausdruck $(H^\cdot)^3.(Cl')^2v^2$, die beste Konstanz zeigt, nächstdem der Ausdruck $(H^\cdot)^2(Cl')v$, während die übrigen Hydrolyseformeln „Konstanten" ergeben, deren Extremwerte um 70—2000% voneinander abweichen.

Die bisherigen Berechnungen zeigen mithin, dass die Annahme einer hydrolytischen Dissoziation neben der elektrolytischen zu durchaus wahrscheinlichen Ergebnissen führt. Wir können daher mit einiger Sicherheit auch die Konzentration der verschiedenen Stoffe in einer gesättigten Quecksilberchloridlösung ermitteln. Durch Anwendung der empirisch gefundenen Formel $\varkappa\sqrt[5]{v^2} = 27 \times 10^{-5}$ finden wir für eine gesättigte Lösung ($v = 3{\cdot}817$) $\varkappa = 158 \times 10^{-6}$. Hieraus ergibt sich folgende Tabelle der Einzelkonzentrationen in der gesättigten $HgCl_2$-Lösung:

[1] Aus den Gleichungen:

$$350(H^\cdot) + 75(Cl') + 50(HgCl') = 1000\,\varkappa,$$
$$(H^\cdot) + (HgCl') = (Cl'),$$
$$(HgCl') \times (Cl') = 2{\cdot}8.10^{-7} \times v^{-1}$$

erhält man durch Elimination eine quadratische Gleichung mit einer Unbekannten

$(HgCl_2)$	$(HgCl^{\cdot})$	$(H^{\cdot})$	(Cl')	$(Hg^{\cdot\cdot})$	$(HgCl_4'')$
$2{\cdot}6.10^{-1}$	$1{\cdot}5.10^{-4}$	$3{\cdot}3.10^{-4}$	$4{\cdot}8.10^{-4}$	1.10^{-8}	5.10^{-6}

Zum Schluss seien noch zwei Versuche mitgeteilt, welche die Eigentümlichkeit des Verhaltens von Stoffen demonstrieren, welche sowohl elektrolytisch wie hydrolytisch nur schwach dissoziiert sind. Aus den Formeln Seite 109 und 110 geht hervor, dass Quecksilberchlorid — sofern man von der elektrolytischen Dissoziation zunächst absieht — sich qualitativ wie eine Salzsäure von äusserst geringer Dissoziationskonstante verhalten muss: die Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions wird durch Zusatz von Cl'-Ion zurückgedrängt und umgekehrt die Konzentration von Cl'-Ion durch Erhöhung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration. Dass dies in der Tat eintritt, lässt sich durch folgende zwei Versuche zeigen:

1. Setzt man zu einer ziemlich konzentrierten (z. B. nahezu gesättigten) Lösung von Quecksilberchlorid etwas von einem relativ starksauren Indikator z. B. Congorot (dasselbe tut Methylorange), so zeigt die blaue Farbe eine saure Reaktion an. Durch Zusatz von gesättigter Natrium- oder Kaliumchloridlösung, von deren Neutralität man sich durch Phenolphtaleïn überzeugt, schlägt die Farbe nach rot um, zum Zeichen, dass die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration vermindert worden ist.

Wenn auch der grösste Teil des zugesetzten Cl'-Ions von $HgCl_2$ zu $HgCl_4''$ gebunden wird, so ist doch die Vergrösserung der Cl'-Ionkonzentration genügend stark, um die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration unter den Wert, welcher der Kongorotsäure zukommt, herunter zu drücken[1]).

Ein Parallelversuch zeigt, dass Alkalinitrate, an Stelle der Alkalichloride, keinen Farbenumschlag bewirken.

2. Weniger deutlich lässt sich die Abnahme der Cl'-Ionkonzentration durch Erhöhung der $H^{\cdot}$-Ionkonzentration zeigen. Vermischt man gleiche Volumina, z. B. je 200 ccm einer frisch hergestellten $HgCl_2$-Lösung ($v_{HgCl_2} = 500$) und einer $AgNO_3$-Lösung ($v = 15000$), so erhält man eine schwache Trübung. Verteilt man die trübe Flüssigkeit auf zwei gleichdimensionierte Gefässe und setzt zu dem einen Anteil ca. 10 ccm einer ca. doppeltnormalen (chlorfreien!) Salpetersäure, zu dem andern ca. 10 ccm reinen Wassers, so kann man in dem angesäuerten Anteil einen merklichen Rückgang der Trübung beobachten.

Wiederholt man den Versuch, indem man statt der Quecksilberchloridlösung eine $NaCl$- oder KCl-Lösung ($v = 15000$) nimmt, die im Gemenge die gleiche Chlorionkonzentration ergeben würden, wie die obige Sublimatlösung, so bewirkt Ansäuern keinen merklichen Rückgang der Trübung.

[1]) Vergl. Ley, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2192 (1897).

Zusammenfassung.

Die Leitfähigkeitsmessungen Leys und Kahlenbergs an wässerigen Quecksilberchloridlösungen lassen sich sehr gut durch die Formel darstellen:

$$\varkappa v^{2/5}, \text{ resp. } \Lambda v^{-3/5} = \text{konst.}$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung der Messungen von Morse mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Hydrolyse nach der Formel:

$$2\,HgCl_2 + H_2O = (HgCl)_2O + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl',$$

oder, was dasselbe ist, nach:

$$2\,HgCl^{\cdot} + H_2O = (HgCl)_2O + 2\,H^{\cdot}$$

erfolgt. Durch Kombination der Messungen von Ley und Morse ergibt sich für das hydrolytische Gleichgewicht bei 25° annähernd:

$2(Hg_2Cl_2O).(H^{\cdot})^2.(Cl')^2$, resp. in reinen $HgCl_2$-Lösungen $(H^{\cdot})^3(Cl')^2 = 1{\cdot}2.10^{-16}(HgCl_2)^2$
und $2(Hg_2Cl_2O)(H^{\cdot})^2$, resp. in reinen $HgCl_2$-Lösungen $(H^{\cdot})^3 = 1{\cdot}5.10^{-3}(HgCl^{\cdot})^2$.

Die Konzentrationen der einzelnen Stoffe in einer bei 25° gesättigten Sublimatlösung berechnet sich annähernd folgendermassen.

$(HgCl_2)$	$(H^{\cdot})$	(Hg_2Cl_2O)	(Cl')	$(HgCl^{\cdot})$	$(Hg^{\cdot\cdot})$	$(HgCl_4'')$	
$2{\cdot}6.10^{-1}$	$3{\cdot}3.10^{-4}$	$1{\cdot}7.10^{-4}$	$4{\cdot}8.10^{-4}$	$1{\cdot}5.10^{-4}$	1.10^{-8}	5.10^{-6}	Mol/Liter

Es wurden die Formeln für die Hydrolyse schwach dissoziierter Elektrolyte entwickelt und die hierbei auftretenden Eigentümlichkeiten durch zwei Versuche demonstriert.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juli 1903.

Die gegenseitige Löslichkeit von Nikotin in Wasser.

Von

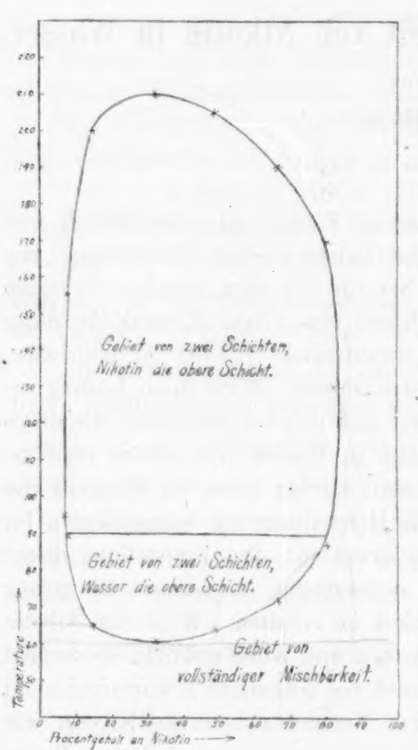
C. S. Hudson.

(Mit 1 Figur im Text.)

Das Verhalten des Nikotins gegen Wasser ist eigentümlich und liefert einen klaren Beweis für die Existenz einer Verbindung von Nikotin mit Wasser. Mischt man Nikotin mit dem gleichen Volumen Wasser bei Zimmertemperatur, so findet eine starke Kontraktion unter Wärmeentwicklung statt, und die resultierende Lösung ist eine zähe, klebrige Flüssigkeit, die dem Glyzerin ähnelt. Wird diese Lösung erwärmt, so wird sie trübe und scheidet sich in zwei Schichten: die obere ist eine gesättigte Lösung von Nikotin in Wasser, die untere eine gesättigte Lösung von Wasser in Nikotin. Es lag nahe, die Existenz des hypothetischen Nikotinhydrats durch Herstellung der Schmelzkurve für Nikotin- und Wassermischungen zu erweisen. Die Feststellung dieser Schmelzkurve stiess aber auf ein unerwartetes Hindernis. Es gelang nämlich nicht, das Nikotin kristallisiert zu erhalten. Wird das Nikotin in einem Bade von festem Kohlendioxyd und Äther gekühlt, so erstarrt es zu einem amorphen Körper, der auch bei langsamer Erwärmung nicht entglaste (kristallisierte). Das zu den Versuchen benutzte Nikotin war von Kahlbaum bezogen und wurde einmal unter vermindertem Druck in einem Wasserstoffstrome fraktioniert, aber die Fraktionen kristallisierten bei jener Behandlung auch nicht. Nikotin scheint eine der Flüssigkeiten zu sein, die wie das Glyzerin, ausserordentlich sorgfältige Reinigungen erfordern, wenn die Kristallisation überhaupt erfolgen soll.

Nikotin mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen bei Temperaturen unter 60°. Über 210° mischen sich die beiden Flüssigkeiten wieder in allen Verhältnissen. Im Temperaturintervall zwischen jenen beiden Temperaturen ist also die gegenseitige Löslichkeit eine beschränkte. Die gegenseitige Löslichkeit der beiden Flüssigkeiten ist von Mr. D. P. Smith und mir bestimmt worden unter Benutzung der Methode Alexejews, die darin besteht, dass man bekannte Gewichte der beiden Flüssigkeiten abwiegt, mischt und die Temperatur bestimmt, bei der die Trübung der homogen gewordenen Flüssigkeit stattfindet. Die Bestimmungen

über 100° wurden durch Erhitzung der Mischungen in einem Luftbade ausgeführt; die Mischungen waren in Kapillarröhrchen von ca. 1 mm innerm Durchmesser eingeschlossen. Gewöhnliches Glas wird von den Nikotin-Wassermischungen bei ca. 200° stark angegriffen und undurchsichtig. Durch Verwendung eines speziellen Jenaglases (Durax) wurde diese Schwierigkeit vollständig vermieden. Der Inhalt der Röhre wurde durch ein kleines Stückchen Platin in der im Luftbade rotierenden Röhre gründlich umgerührt.



Die Resultate dieser Bestimmungen überblickt man in beistehendem Diagramm. Erwärmt man ein Gemenge von Wasser und Nikotin, in dem auf 92·2 Teile Wasser 7·8 Teile Nikotin vorhanden sind, so wird die klare Lösung bei 89° trübe, bei weiterer Temperatursteigerung wird aber die trübe Emulsion wieder klar, und zwar bei 155°. Für Nikotinlösungen verschiedener Zusammensetzung sind die Temperaturen der Entmischung und Wiedermischung in der folgenden Tabelle verzeichnet. Dieselben wurden in ein Diagramm eingetragen und durch eine in sich geschlossene Kurve miteinander verbunden. Die in sich geschlossene Kurve umschliesst das Feld unvollständiger Mischbarkeit.

%-Gehalt Nikotin	Temperatur der Entmischung	Temperatur der Wiedermischung
6·8	94°	95°
7·8	89	155
10·0	75	—
14·8	65	200
32·2	61	210
49·0	64	205
66·8	72	190
80·2	87	170
82·0	129	130

Eine Gerade parallel der Konzentrationsachse schneidet bei Temperaturen zwischen 60 und 210° die geschlossene Kurve in je zwei Punkten, deren zugehörige Abscissen die Konzentrationen der beiden Lösungen geben, die bei der betrachteten Temperatur miteinander im Gleichgewicht sind.

Die beiden Flüssigkeitsschichten, welche Nikotin und Wasser enthalten, zeigen auch noch in einer andern Beziehung ein interessantes Verhalten. Bei ca. 90° hat eine gesättigte Lösung von Wasser in Nikotin dieselbe Dichte wie eine gesättigte Lösung von Nikotin in Wasser. Über dieser Temperatur hat die Nikotinschicht eine geringere Dichte als die Wasserschicht, unter dieser Temperatur hat die Nikotinschicht eine grössere Dichte. Folglich ergeben sich, wenn man eine Mischung gleicher Mengen Nikotin und Wasser über 210° erhitzt und dann abkühlt, folgende Eigentümlichkeiten:

1. Wenn die homogene Flüssigkeit sich auf 205° abkühlt, so erfolgt eine Trübung, und eine Schicht mit Wasser gesättigten Nikotins scheidet sich ab und schwimmt über der Wasserschicht.

2. Wenn die Mischung sich auf 90° abkühlt, erfolgt ein Platzwechsel der beiden Schichten, die Nikotinschicht sinkt nach unten, die Wasserschicht steigt nach oben.

3. Bei 64° mischen sich die beiden Schichten, die Lösung wird wieder homogen.

Bei der Mischung des Nikotins mit Wasser wird Wärme entwickelt wahrscheinlich durch Hydratbildung. Auf die Bildung eines Hydrats weist auch die starke Abhängigkeit der spezifischen Rotation von der Konzentration, sowie auch die Abhängigkeit des Refraktionsäquivalents von der Konzentration hin. Man kann annehmen, dass die Anwesenheit des Hydrats die Ursache für die Mischbarkeit der sonst unlöslichen beiden Flüssigkeiten ist; etwa in der Weise wie ein Zusatz von Alkohol eine Mischung von Wasser und Äther herbeiführt. Zersetzt sich mit steigender Temperatur das Hydrat, dann trennen sich die Flüssigkeiten Nikotin und Wasser, da die Menge ihres gegenseitigen Lösungsmittels, des Hydrats, sich stark vermindert.

Herrn Prof. Tammann spreche ich hiermit für seine Hilfe meinen aufrichtigen Dank aus.

Göttingen, Königl. Universitäts-Institut für anorg. Chemie,
April 1903.

Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses.

Der Internationale Atomgewichts-Ausschuss[1]) beehrt sich, folgenden Bericht zu unterbreiten:

In der Atomgewichtstabelle für 1904 haben gegenüber jener von 1903 nur zwei Abänderungen Aufnahme gefunden. Das Atomgewicht des Cäsiums hat entsprechend den neuen Bestimmungen von Richards und Archibald, das des Ceriums in Übereinstimmung mit den Messungen Brauners einen etwas andern Wert erhalten. Der Wert für Lanthan ist noch streitig, und jede Änderung würde hier verfrüht sein. Die gleiche Überlegung drängt sich hinsichtlich des Jods auf: Ladenburg hat zwar gezeigt, dass der gewöhnlich für Jod angenommene Wert wahrscheinlich zu niedrig ist, aber da Untersuchungen über diesen Gegenstand auch anderweitig noch im Gange sind, so wäre es unklug, vor deren Abschluss irgend eine Änderung vorzuschlagen.

Von den in unserer Tabelle aufgeführten Atomgewichtswerten sind bekanntlich noch manche andere mehr oder minder unsicher. Dies gilt namentlich für die seltenern Elemente, wie Gallium, Indium, Niobium, Tantal u. s. w. Aber auch manche der häufigern Elemente bedürfen der Revision, und wir möchten die Aufmerksamkeit auf einige wenige von diesen hinlenken. Von den Atomgewichten der Metalle und Metalloide sind es diejenigen von Quecksilber, Zinn, Wismut und Antimon, die aufs neue bestimmt werden sollten, da die vorliegenden Daten nicht die genügende Übereinstimmung zeigen. Ebenso verdient Palladium Beachtung wegen der Widersprüche zwischen den verschiedenen Beobachtern und vielleicht auch Vanadin, für welches nur wenige Angaben vorliegen. Unter den Nichtmetallen ist namentlich der Phosphor vernachlässigt worden, und unsere Kenntnis des Atomgewichts des Siliciums gründet sich nur auf eine einzige Beziehung, so dass namentlich in letzterm Falle weitere Bestäti-

[1]) Die seitherigen Mitglieder des Ausschusses können zu ihrer Freude mitteilen, dass Professor Henri Moissan dem Ausschuss beigetreten ist; sie sind überzeugt, dass dieser Zuwachs die allgemeine Zustimmung findet.

gungen sehr erwünscht wären. Hinsichtlich aller dieser Elemente würden neue Untersuchungen sehr nützlich sein.

Auf noch einen andern Punkt dürfen wir hier wohl die Aufmerksamkeit lenken. Manche der Beziehungen, die als Grundlage für Atomgewichtsberechnungen dienen, sind mittels Verfahren gefunden, bei denen starke Säuren in Glasgefässen zur Anwendung gelangten. In solchen Fällen kommt aber die Löslichkeit des Glases sehr in Betracht, selbst dann, wenn eine Überführung von Substanz von einem Gefäss in ein anderes nicht stattgefunden hat. Eine geringe Umwandlung von Silikat in Chlorid beispielsweise würde hier eine Gewichtszunahme zur Folge haben können und so einen Fehler in die Bestimmung hineintragen. Solche Fehler sind ja zweifellos sehr gering, aber gleichwohl sollten sie nicht vernachlässigt werden. Jetzt, wo Gefässe aus reinem Siliciumdioxyd (sogenanntes „Quarzglas") für den Gebrauch zugänglich geworden sind, können solche sehr wohl statt des gewöhnlichen Glases bei Operationen für Atomgewichtsbestimmungen Verwendung finden. Eine Untersuchung über die gegenseitigen Vorzüge der beiden Glassorten ist höchst wünschenswert.

Der Atomgewichts-Ausschuss:

F. W. Clarke, **H. Moissan**,
K. Seubert, **T. E. Thorpe**.

1904.

Internationale Atomgewichte[1].

		$O = 16$			$O = 16$
Aluminium	*Al*	27·1	Gold	*Au*	197·2
Antimon	*Sb*	120·2	Helium	*He*	4
Argon	*A*	39·9	Indium	*In*	114
Arsen	*As*	75·0	Iridium	*Ir*	193·0
Baryum	*Ba*	137·4	Jod	*J*	126·85
Beryllium	*Be*	9·1	Kadmium	*Cd*	112·4
Blei	*Pb*	206·9	Kalium	*K*	39·15
Bor	*B*	11	Kalzium	*Ca*	40·1
Brom	*Br*	79·96	Kobalt	*Co*	59·0
Cäsium	*Cs*	132·9	Kohlenstoff	*C*	12·00
Cerium	*Ce*	140·25	Krypton	*Kr*	81·8
Chlor	*Cl*	35·45	Kupfer	*Cu*	63·6
Chrom	*Cr*	52·1	Lanthan	*La*	138·9
Eisen	*Fe*	55·9	Lithium	*Li*	7·03
Erbium	*Er*	166	Magnesium	*Mg*	24·36
Fluor	*F*	19	Mangan	*Mn*	55·0
Gadolinium	*Gd*	156	Molybdän	*Mo*	96·0
Gallium	*Ga*	70	Natrium	*Na*	23·05
Germanium	*Ge*	72·5	Neodym	*Nd*	143·6

[1]) Unter Fortlassung der auf $H = 1$ bezogenen Zahlen; vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3766. *Die Redaktion der Zeitschrift f. physik. Chemie.*

		$O = 16$			$O = 16$
Neon	*Ne*	20	Stickstoff	*N*	14·04
Nickel	*Ni*	58·7	Strontium	*Sr*	87·6
Niobium	*Nb*	94	Tantal	*Ta*	183
Osmium	*Os*	191	Tellur	*Te*	127·6
Palladium	*Pd*	106·5	Terbium	*Tb*	160
Phosphor	*P*	31·0	Thallium	*Tl*	204·1
Platin	*Pt*	194·8	Thorium	*Th*	232·5
Praseodym	*Pr*	140·5	Thulium	*Tu*	171
Quecksilber	*Hg*	200·0	Titan	*Ti*	48·1
Radium	*Ra*	225	Uran	*U*	238·5
Rhodium	*Rh*	103·0	Vanadin	*V*	51·2
Rubidium	*Rb*	85·4	Wasserstoff	*H*	1·008
Ruthenium	*Ru*	101·7	Wismut	*Bi*	208·5
Samarium	*Sa*	150	Wolfram	*W*	184·0
Sauerstoff	*O*	16·00	Xenon	*X*	128
Scandium	*Sc*	44·1	Ytterbium	*Yb*	173·0
Schwefel	*S*	32·06	Yttrium	*Y*	89·0
Selen	*Se*	79·2	Zink	*Zn*	65·4
Silber	*Ag*	107·93	Zinn	*Sn*	119·0
Silicium	*Si*	28·4	Zirkonium	*Zr*	90·6

Referate.

1. **Zehnter Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1902 veröffentlichte Bestimmungen** von F. W. Clarke (Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 223—231. 1903). Die nachfolgende Tabelle gibt die von jedem Beobachter erhaltenen Endresultate:

Jod:	Ladenburg (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2275)	126·96
	Scott (Proc. Chem. Soc.)	126·97
Kalzium:	Richards (**42**, 506)	40·126
	Hinrichsen (**40**, 746)	40·138
Lanthan:	Jones (**42**, 505)	138·77
	Brauner und Pavlicek (Journ. Chem. Soc. **81**, 1243)	139·04
Radium:	Curie (Compt. rend. **135**, 161)	225
Selenium:	Meyer (Ztschr. anorg. Chem. **31**, 391)	79·21
Tellurium:	Gutbier (Lieb. Ann. **320**, 52)	127·51
	Scott (Proc. Chem. Soc. **18**, 112)	127·70
Uran:	Richards und Merigold (**41**, 380)	238·53
Ytterbium:	Cleve (Ztschr. anorg. Chem. **32**, 129)	173·1.

A. A. Noyes.

---

2. **Eine Neubestimmung des Atomgewichtes vom Cäsium** von Theodore William Richards und Ebenezer Henry Archibald (Proc. Amer. Acad. 38, 443—470. 1903). Cäsiumchlorid wurde gereinigt durch wiederholtes Umkristallisieren des Dichlorojodids, Erhitzen desselben, Auflösen des Rückstandes und Fällen der Lösung mit Silbernitrat. Die Verhältniszahlen $CsCl : AgCl$ und $CsCl : Ag$ wurden aus 25 Analysen ermittelt und aus ihnen das Atomgewicht zu 132·877 berechnet. Die entsprechenden Verhältnisse aus sechs Analysen des Cäsiumbromids gaben die Zahl 132·880. Durch Glühen des Nitrats mit reiner Kieselsäure wurde auch das Verhältnis $2CsNO_3 : Cs_2O$ bestimmt, und aus vier solchen Analysen das Atomgewicht 132·879 abgeleitet. Dies ist zugleich der endgültig adoptierte Wert. Um sich der Reinheit der Reagenzien und der Genauigkeit des Verfahrens zu vergewissern, wurden ganz ähnliche Analysen mit Kaliumchlorid und Nitrat ausgeführt; als Resultat ergaben sich für die Atomgewichte des Stickstoffs und Kaliums die Zahlen 14·04 und 39·14, die mit denen von Stas fast vollkommen übereinstimmen. In dem verwendeten Rohmaterial konnte, von Spuren von Thallium abgesehen, die Anwesenheit von irgend einem Element mit höherm Atomgewicht nicht nachgewiesen werden.

Die spezifischen Gewichte des Cäsiumchlorids, -bromids und -nitrats fanden sich zu resp. 3·972, 4·380 und 3·687; der Schmelzpunkt des Nitrats zu 414°.

A. A. Noyes.

---

3. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Metalldämpfen und eine experimentelle Anwendung auf die Fälle des Natriums und Quecksilbers von Frank B. Jewett (Phil. Mag. [6] 4, 546—554. 1902). Die Methode eignet sich nur für gesättigte Dämpfe, kann aber innerhalb weiter Grenzen von Druck und Temperatur verwendet werden. Der Apparat besteht aus einer zwei Liter fassenden Kugel aus böhmischem Glas, an die ein zum Auspumpen dienendes Kapillarrohr und ein weiteres ⊣-förmiges Rohr angesetzt sind; in den zugeschmolzenen untern Arm der letztern Röhre wird das zu verdampfende Metall gebracht. Der obere Arm wird dann zugeschmolzen, die Kugel mit Wasserstoff oder Stickstoff gefüllt, darauf evakuiert, an der kapillaren Stelle von der Pumpe abgeschmolzen und in einem besonders eingerichteten Luftbade erhitzt, dessen Temperatur auf einem Platinwiderstandsthermometer abgelesen wurde und auf 1—2° konstant war. Die Kugel wird dann erkalten gelassen, das ⊣-Rohr abgeschnitten, der Metallniederschlag von den Wänden der Kugel abgelöst und seine Menge analytisch bestimmt. Im Falle des Natriums, wurde das Metall in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure titriert. Im Falle des Quecksilbers wurde die verdampfte Menge bestimmt durch Messung der Höhenabnahme des flüssigen Quecksilbers im ⊣-Rohr, dessen Bohrung in diesem Falle eng war und sorgfältig kalibriert wurde.

Im Falle des Natriums wurden Messungen zwischen 368 und 420° ausgeführt, bei welchen Temperaturen die absolute Dichte 9×10^{-8}, resp. 750×10^{-8} betrug.

Beim Quecksilber erstreckten sich die Messungen von 40 bis 325°, und die erhaltenen Resultate stimmten mit den von frühern Forschern durch andere Methoden erhaltenen gut überein. Da keine Druckmessungen mitgeteilt sind, so können die Molekulargewichte nicht berechnet werden. *A. A. Noyes.*

---

4. Neue durch den elektrolytischen Prozess hergestellte osmotische Membranen von H. N. Morse (Amer. Chem. Journ. 29, 173—174. 1903). Der Zweck dieser vorläufigen Notiz ist mitzuteilen, dass es auf dem bereits früher beschriebenen elektrolytischen Wege (40, 505; 42, 508) gelungen ist, zweckentsprechende Membranen aus Zink-, Kadmium-, Mangan- oder Uranylferrocyanid, aus Kupfer- oder Uranylphosphat und aus Ferri- und Aluminiumhydroxyd herzustellen.

A. A. Noyes.

---

5. Über die von gewissen Salzen und Säuren bewirkte Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem Wasserstoffdioxyd von Harry C. Jones und Charles G. Carroll (Amer. Chem. Journ. 28, 284—291. 1902). Die Ergebnisse von Jones, Barnes und Hyde (41, 375), wonach Salze den Gefrierpunkt einer annähernd 5%igen Wasserstoffsuperoxydlösung um einen geringern Betrag erniedrigen als den des reinen Wassers, sind jetzt durch Wiederholung der Versuche mit Kaliumchlorid und -nitrat und eine Reihe neuer Versuche mit Ammoniumsulfat bestätigt worden. Die Erscheinung wird durch die Annahme einer Verbindung der Peroxydmoleküle mit denen des Salzes erklärt. Im Falle der beiden untersuchten Säuren, der Schwefel- und Oxalsäure, lag die Wirkung in entgegengesetzter Richtung. *A. A. Noyes.*

---

6. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod in saurer Lösung; die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion; und das Gleichgewicht zwischen den beiden von J. R. Roebuck (Journ. Phys. Chem. 6, 365—398. 1902). Die Geschwindigkeit der erstgenannten Reaktion wurde bei 0° sowohl durch Verfolgen des Reaktionsverlaufes bei bestimmten Mischungen wie auch durch Variation der Anfangskonzentrationen gemessen; diese Geschwindigkeit stellte sich heraus als direkt proportional der Konzentration der J_3'-Ionen (C_A) und der der Ionen der arsenigen Säure (C_B), und als umgekehrt proportional der Konzentration der Schwefelsäure (C_D) und dem Quadrat der Konzentration der Jodionen (C_C); man hat also $\frac{dC}{dT} = k_1 C_A C_B / C_C{}^2 C_D$; diese Gleichung steht, wie nebenbei gezeigt wird, in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die die Geschwindigkeit bestimmende Reaktion wie folgt ist:

$$(AsO_3)''' + HJO = (AsO_4)''' + H^{\cdot} + J',$$

und dass das Gleichgewicht der Reaktionen:

$$(J_3)' = J_2 + I', \text{ und } (J_3)' + (OH)' = HJO + 2J'$$

sich augenblicklich herstellt.

Die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion, nämlich der Reduktion von Arsensäure durch Jodwasserstoffsäure, ist proportional der Konzentration der Arsensäure (C_E), wächst etwas rascher als die Konzentration des Jodions (C_C) und viel rascher als die der Schwefelsäure (C_D), wenn diese konzentriert ist, dagegen fast genau proportional derselben, wenn sie verdünnt ist. In verdünnter Lösung wird daher der Ausdruck der Geschwindigkeit angenähert wiedergegeben durch die Gleichung:

$$\frac{dC}{dT} = k_2 C_C C_D C_E.$$

Das Reaktionsgleichgewicht wurde ebenfalls bei 0° in einer grossen Zahl von Versuchen gemessen und konnte recht genau durch die Gleichung $K = \frac{C_A C_B}{C^3_C C^2_D C_E}$ dargestellt werden, welche der tatsächlich stattfindenden Ionenreaktion:

$$(J_3)' + (AsO_3)''' + H_2O = 3J' + 2H^{\cdot} + (AsO_4)'''$$

entspricht.

Der spezielle Zweck der Untersuchung bestand darin, nachzusehen ob, wie es die kinetische Theorie des chemischen Gleichgewichtes verlangt, durch Gleichsetzung der empirisch gefundenen Ausdrücke für die Geschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten Reaktionen ein der Gleichgewichtsgleichung identischer Ausdruck resultiert. Die oben erwähnten Resultate zeigen in überzeugendster Weise, dass dies der Fall ist. Ausserdem ist der numerische Wert des Verhältnisses der beiden Geschwindigkeitskonstanten ($k_1/k_2 = 8{\cdot}6 \times 10^5$) von derselben Grössenordnung wie die Gleichgewichtskonstante ($K = 1{\cdot}5 \times 10^5$). Zwei Versuche über die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen bei 10° und einer über ihr Gleichgewicht bei 20° ergaben, dass eine Temperatursteigerung von 10° das Verhältnis k_1/k_2 mit 1·6, die Gleichgewichtskonstante K mit 1·4, d. h. beide mit annähernd demselben Faktor, multipliziert.

Die Wichtigkeit dieser Resultate lässt es als wünschenswert erscheinen, dass die Untersuchung zur weitern Bestätigung derselben und zur Erzielung besserer Übereinstimmung mit den Prinzipien fortgeführt wird; diese bessere Übereinstimmung könnte wahrscheinlich erreicht werden durch Gebrauch der Säuren selbst

(HJ und As_2O_3) an Stelle ihrer Salze, durch Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure, deren Dissoziationsverhältnisse viel einfacher sind, und durch Einschränkung der Versuche auf verdünnte Lösungen. *A. A. Noyes.*

---

7. Die Geschwindigkeit der Oxydation von Ferrosalzen durch Chromsäure von Clara C. Benson. (Journ. Phys. Chem. 7. 1—14. 1903). Aus den Versuchen wird der Schluss gezogen, dass die Geschwindigkeit proportional dem Quadrate der Konzentrationen sowohl des Ferrosalzes wie der Schwefelsäure ist, und dass sie durch Zugegensein von Ferrisalzen stark vermindert wird. Unsichere Resultate wurden erhalten über den Einfluss der Konzentration des Bichromats. Das zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion unoxydiert gebliebene Ferrosalz wurde bestimmt durch Zusatz von Jodkalium zum Reaktionsgemisch und Titration des während vier Minuten durch die katalytische Wirkung des Ferrosalzes frei gesetzten Jods mit Natriumarsenit; zur Verwertung der erhaltenen Zahlen wurden unter annähernd denselben Bedingungen Vergleichsversuche mit bekannten Mengen des Ferrosalzes angestellt. *A. A. Noyes.*

---

8. Das Kompensationsverfahren zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs von James M. Bell (Journ. Phys. Chem. 7, 61—83. 1903). Der Zweck dieser Arbeit ist zu bestimmen, ob bei der Messung der Oxydationsgeschwindigkeit der Jodwasserstoffsäure durch verschiedene Oxydationsmittel, der Zusatz von Natriumthiosulfat zum Reaktionsgemisch einen Fehler in die Resultate hineinbringt. Beim Wasserstoffperoxyd ist dies nach dem Verfasser wahrscheinlich nicht der Fall. Chlor-, Brom- und Chromsäure oxydieren dagegen das Thiosulfat schnell, und obwohl die Geschwindigkeit dieses Oxydationsvorgangs durch Anwesenheit der Jodverbindung verringert wird, so sind doch die mittels Thiosulfat erhaltenen Resultate recht fehlerhaft. Einige Messungen über den Einfluss der Änderung der Konzentration des Oxydationsmittels und der Säure auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Thiosulfats bei Abwesenheit von Jodiden gaben weder einfache, noch gleichmässige Resultate. *A. A. Noyes.*

---

9. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen, die Jodkalium, Kaliumchlorat und Salzsäure enthalten von W. C. Bray (Journ. Phys. Chem. 7, 92—117. 1903). Es wird gefunden, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion in erster Annäherung durch die Gleichung:

$$dC/dT = C^2_{H^\cdot} \times C_{ClO'_3} \times (k_1 C_{J'} + k_2 C_{Cl'}),$$

ausgedrückt werden kann, vorausgesetzt, dass die Konzentration der Säure ($C_{H^\cdot}$) zwischen 0·5- und 2·0-normal, die des Jodids ($C_{J'}$) zwischen 0·4- und 1·0-normal gelegen ist. Diese Gleichung würde resultieren, wenn die beiden folgenden Reaktionen gleichzeitig stattfänden und Zeit für ihren Verlauf verbrauchten:

$$ClO_3' + Cl' + 2H^\cdot = HClO_2 + HClO$$
$$ClO_3' + J' + 2H^\cdot = HClO_2 + HJO,$$

und wenn das Jodid darauf augenblicklich durch $HClO_2$, $HClO$ oder HJO oxydiert würde.

Bei geringeren Konzentrationen, besonders bei geringerer Konzentration des Jodids, findet diese Gleichung keine Anwendung: sinkt die Konzentration des Jo-

dids von 0·025-normal auf 0·006-normal, so wächst nach den vorliegenden Messungen die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zusatz von freiem Jod bis zur Sättigung verzögerte die Reaktion bloss um 15—20%; dagegen vermehrte Zusatz von Ferrosulfat in einer Quantität, die nur $^1/_{40}$ des vorhandenen Chlorats ausmachte, die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Falle um das Dreizehnfache. *A. A. Noyes.*

---

10. Hydrolyse der Triacetylglukose durch Enzyme von S. F. Acree und J. E. Hinkins (Amer. Chem. Journ. **28**, 370—386. 1902). Es wird gezeigt, dass verschiedene Enzyme das Vermögen besitzen, Triacetylglukose in Glukose und Essigsäure zu hydrolysieren, dass im Falle des Pankreatins die in bestimmten Zeitintervallen hydrolysierte Menge proportional der Menge des zugefügten Pankreatins und bei 37° etwa doppelt so gross wie bei 0° ist, und das Pankreatin wahrscheinlich die Eigenschaft hat, auch die umgekehrte Reaktion, die Vereinigung der Glukose mit der Essigsäure, zu bewirken. *A. A. Noyes.*

---

11. Die Löslichkeit des Gipses von George A. Hulett und Lucius E. Allen (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 667—679. 1902). Die Verff. haben mit grosser Sorgfalt die Löslichkeit des Gipses bei zwölf verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 100° bestimmt. Um den veränderlichen Einfluss der Oberflächentension, welchen kleine Teilchen infolge der Krümmung ihrer Oberflächen ausüben, zu eliminieren (Ostwald **34**, 495; Hulett **37**, 385), wurden dünne aus einem Gipskristall ausgeschnittene Platten verwendet und die Flüssigkeit so an ihnen vorbei rotiert, dass keine schleifende Wirkung stattfand. Die derart bestimmte „normale" Löslichkeit ist um 2—5 Prozent höher als die früher auf gewöhnliche Art erhaltenen Löslichkeitswerte. Die Löslichkeit steigt von 12·91 Millimol pro Liter bei 0° bis zu einem Maximum von 15·41 bei 40° und fällt darauf nahezu proportional zur Temperatursteigerung auf den Wert 11·90 herunter. Die Kurve zeigt aber bei 40° keinen Knick, sondern bloss eine sehr schnelle Richtungsänderung. Die zwischen 0 und 85° gleichmässig steigende Differenz zwischen den Dampfdrucken des Wassers und des festen Gipses zeigt ebenfalls, dass keine Veränderung in der festen Phase stattfinden kann. Die beobachtete Erscheinung stammt daher nach Ansicht des Ref. von einer bedeutenden Veränderung in der Hydratation, Assoziation oder Ionisation des in Lösung befindlichen Salzes her.

A. A. Noyes.

---

12. Eine Untersuchung der Ammoniaksilberverbindungen in Lösung von W. R. Whitney und A. C. Melcher (Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 69—83. 1903). Die Untersuchung bestätigt und erweitert die von Bodländer und Fittig (**39**, 597) erhaltenen Ergebnisse. Da die Verff. selbst eine aussergewöhnlich befriedigende Zusammenfassung der Resultate ihrer Arbeit gegeben haben, so soll dieselbe hier reproduziert werden.

1. Wenn ein elektrischer Strom aus einer Ammoniak und Silbernitrat oder Sulfat enthaltenden Lösung in eine angrenzende Lösung eines neutralen Natriumsalzes übergeht, so wandert in diese letztere Lösung ein Ion von der Formel $Ag_n(NH_3)_{2n}$ hinein.

2. Der Gefrierpunkt von Ammoniaklösungen wird durch Auflösen von Silberoxyd nicht verändert.

3. Die Grössenordnung der äquivalenten Leitfähigkeit des Ammoniaksilberhydroxyds und die langsame Änderung dieser Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung zeigen, dass die genannte Verbindung fast vollständig dissoziiert ist.

4. Aus den zwei zuletzt erwähnten Tatsachen folgt, dass das Ammoniaksilberhydroxyd die Zusammensetzung $Ag_n(NH_3)_{n+1}^{\cdot}(OH_n')$ besitzt.

5. Die Löslichkeit von Silberoxyd in Ammoniaklösungen bei 25° ist zwischen den untersuchten Grenzen — 0·2- bis 1·5-molar — der Konzentration derselben fast genau proportional. Auch diese Tatsache ist nur mit der in (4) gegebenen Formel vereinbar. Das Verhältnis der Löslichkeit zur Ammoniakkonzentration, beide in Äquivalenten ausgedrückt, ist 1 : 3·31.

6. Das Verhältnis der Löslichkeit des Chlorsilbers zur Konzentration des Ammoniaks nimmt (mit dem Anfangswert 1 : 13·5 bei 2·0-molarer Konzentration beginnend) mit der Konzentration des letztern ab, erreicht aber bei mässiger Verdünnung (in der Nähe von 0·025-molarer Konzentration) den nahezu konstanten Wert 1 : 20·2.

7. Die Löslichkeit des Silberbromids, wie sie früher von Bodländer und Fittig gefunden worden ist, ist zwischen den Grenzen 0·08 und 0·45-molar der Ammoniakkonzentration proportional, wobei das Verhältnis den Wert 1 : 289 hat. Die Unveränderlichkeit dieses Verhältnisses ist im Einklang mit den Forderungen der Formel $Ag_n(NH_3)_{n+1}^{\cdot}Br_n'$.

8. Das Verhältnis der Löslichkeiten des Silberoxyds und Chlorids in verdünntem Ammoniak ist dasselbe wie in reinem Wasser, wie es nur die Formel $Ag(NH_3)_2^{\cdot}R'$ verlangt.

9. Aus den relativen Löslichkeiten in Ammoniak von Silberbromid und -oxyd einerseits, von Silberbromid und -chlorid berechnen sich, unter Annahme von Proportionalität, für die Löslichkeit des Silberbromids in Wasser bei 25°, die Zahlen $0·99 \times 10^{-6}$ und $0·95 \times 10^{-6}$.

10. Die Löslichkeit des Silberoxyds in Ammoniak ist bei 0° grösser als bei 25°, während für seine Löslichkeit in reinem Wasser das Umgekehrte gilt. Dies ist einer viel geringern Tendenz des komplexen Ions, in seine Komponenten bei der niedrigern Temperatur zu dissoziieren, zuzuschreiben. *A. A. Noyes.*

---

13. Über die Konstitution gewisser organischer Nickel- und Kobaltsalze, wie sie in wässeriger Lösung existieren von O. F. Tower (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 1012—1023. 1902). In Fortsetzung seiner frühern Arbeit (**36**, 624) bestimmte der Verf. die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der weinsauren, maleïnsauren, malon-, tartron- und bernsteinsauren Salze von Nickel, Kobalt und Magnesium und die der weinsauren Salze von Baryum und Mangan bei Verdünnungen von 16—1024 Litern; gleichzeitig wurde auch die von diesen Salzen in angenähert $^1/_{16}$- und $^1/_{32}$-molaren Lösungen hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung gemessen. Mit Ausnahme der Salze der Bernsteinsäure, zeigten die Nickel- und Kobaltsalze aller Säuren eine viel kleinere Leitfähigkeit als die Magnesium-, Baryum- und Mangansalze, und in den meisten Fällen war auch die molare Gefrierpunktserniedrigung geringer. Die Bildung eines Ausnahmefalles durch das Succinat scheint anzudeuten, dass die Gegenwart der Hydroxylgruppe der Oxy-

säuren zur Entstehung von komplexen Molekülen Veranlassung gibt; die malon- und tartronsauren Salze zeigen aber keine dem entsprechenden Unterschiede.

A. A. Noyes.

---

14. Über die Jodide des Cäsiums von H. W. Foote (Amer. Chem. Journ. 29, 203—212. 1903). Der Verf. weist nach, dass CsJ_3 und CsJ_5 die einzigen Perjodide des Cäsiums sind, die in Berührung mit der wässerigen Lösung beim Gefrierpunkt derselben und bei 35·6° existieren können; unter dieser Annahme verlangt nämlich die Phasenregel, dass drei und nur drei konstante Werte für die Zusammensetzung der gesättigten Lösung vorhanden seien, welches auch der Überschuss an Jod über CsJ in der festen Phase sein möge.

Diese drei Löslichkeitswerte, entsprechend den drei Paaren fester Phasen (CsJ und CsJ_3, CsJ_3 und CsJ_5 und CsJ_5 und J_2), wurden nun tatsächlich bestimmt und erwiesen sich als konstant bei variablem Verhältnis der beiden festen Phasen; die Nichtexistenz intermediärer Verbindungen wird dadurch bewiesen.

Eine Mischung, bestehend aus festem Cäsiumpentajodid, Jod und ein wenig Wasser wurde in einem Dilatometer erhitzt: bei 51·5° fand eine grosse Volumenzunahme statt, entsprechend der Bildung einer neuen, aus einer schweren Flüssigkeit bestehenden Phase. Oberhalb dieser Temperatur verschwindet eine der beiden festen Phasen, und zwar diejenige, welche in geringerer Menge zugegen ist. Die Zusammensetzung sowohl der wässerigen Phase wie der schweren Flüssigkeit wurde für den Fall, dass jede der beiden festen Phasen zugegen war, bei 52·2 und 72·6° bestimmt.

Wenn trocknes Cäsiumpentajodid und Jod zusammen erhitzt werden, so schmilzt die Mischung, welches auch die relativen Verhältnisse der beiden Bestandteile sind, immer bei 73°, und die erzeugte Flüssigkeit hat stets dieselbe Zusammensetzung; dadurch wird ebenfalls die Nichtexistenz höherer Perjodide bewiesen.

A. A. Noyes.

---

15. Eine wahrscheinliche Ursache der verschiedenen Farben von Jodlösungen von Arthur Lachman (Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 50—55. 1903). Der Verf. findet, dass die Lösungen von Jod in allen reinen Lösungsmitteln entweder violett oder braun sind, und dass die früher in manchen Fällen beobachteten intermediären roten Farben durch Verunreinigungen verursacht werden. In allen untersuchten Kohlenwasserstoffen und ihren Chlor-, Brom- und Nitroderivaten (mit Annahme von Äthylbromid), 25 im ganzen, ist die Farbe violett. In sämtlichen 31 untersuchten Jodiden, Alkoholen, Äthern, Ketonen, Estern, Säuren und Nitrilen ist die Farbe braun. Der Verf. schliesst sich der von Beckmann (5, 79) vorgeschlagenen Hypothese an, dass genau wie im Dampfzustande die violette Farbe den einfachen J_2-Molekülen zukommt, und dass die braune Farbe von einer Assoziation derselben mit den Molekülen der Lösungsmittel herrührt. Es wird die Tatsache hervorgehoben, dass die Farbe in jenen Lösungsmitteln braun ist, die Atome (O, J, CN) enthalten, welche additioneller Valenzen fähig sind.

Zusatz von nur drei Prozenten Alkohol zu einer violetten Chloroformlösung gibt eine braune Farbe von derselben Intensität wie bei Auflösung in reinem Alkohol, während ein geringerer Zusatz eine Mischfarbe hervorruft. Es wäre interessant, dieses Gleichgewicht quantitativ mit Hilfe eines Spektrophotometers zu untersuchen.

A. A. Noyes.

---

16. Physikochemische Untersuchungen in der Pyridinreihe von E. G. Constam und John White (Amer. Chem. Journ. **29**, 1—49. 1903). Es wurden die folgenden thermochemischen Konstanten, ausgedrückt in kleinen Kalorien bei 15°, bestimmt:

Substanz	Molare Verbrennungswärme	Spezifische Verdampfungswärme (L)	Troutons Konstante (ML/T)	Molare Siedepunktserhöhung ($0{\cdot}02\,T^2/L$)	Neutralisationswärme
Pyridin	659200	106·1	21·9	28·4°	4776
α-Pikolin	816100	93·3	21·5	34·6°	5970
β-Pikolin	813100	96·7	21·3	35·8°	5690
γ-Pikolin	816700	—	—	—	—

Die Verbrennungs- und Verdampfungswärmen beziehen sich auf konstanten Druck. Die Neutralisationswärmen wurden durch Neutralisation einer 0·5-molaren wässerigen Lösung der Base mit einer gleich konzentrierten Salzsäurelösung ermittelt. Die spezifischen Wärmekapazitäten bei t^0 wurden gefunden zu $0{\cdot}3915 + 0{\cdot}000484\,t$ für Pyridin und zu $0{\cdot}3848 + 0{\cdot}0007747\,t$ für α- und β-Pikolin. Vergl. hiermit Ladenburgs Resultate (**40**, 116).

Aus diesen Daten werden folgende Schlüsse gezogen. Die Verbrennungswärmen der drei isomeren Pikoline sind nahezu identisch, und ihr Mittelwert unterscheidet sich von der Verbrennungswärme des Pyridins um denselben Betrag (15600 kal.) um den sich die Verbrennungswärmen der sukzessiven Homologen in der Methan- und Benzolreihe unterscheiden.

Die Troutonsche Konstante gilt auch hier und hat fast denselben Wert wie bei andern Verbindungen. Die spezifischen Wärmekapazitäten sind lineare Temperaturfunktionen; die Temperaturkoeffizienten sind aber für Pyridin und seine Homologen nicht identisch, während bei andern Reihen dies nahezu zutrifft.

Messungen wurden auch angestellt über den Brechungsindex und die Dichte der vier Basen. Die Ergebnisse stimmen mit denen von Brühl genau überein.

Die Verff. bestimmten ausserdem die Leitfähigkeiten der Pikrate jeder der vier Basen in rein wässeriger Lösung und in Lösungen der entsprechenden Basen (deren Zusatz die Hydrolyse verhinderte) bei 25° und für verschiedene Verdünnungen. Aus der Differenz in den Leitfähigkeiten berechneten die Verff., unter Zuhilfenahme der Leitfähigkeitswerte für das Pikrinsäure-, Pyridin- und Pikolinion, die sie aus den soeben erwähnten Messungen mit Pyridin- und Pikolinpikrat und neuen Messungen mit Pikrinsäure und pikrinsaurem Natrium ableiteten, den Grad der eintretenden Hydrolyse. In $^1/_{256}$-molarer Lösung betrug die Hydrolyse zwischen ein und drei Prozent. Aus den Hydrolysewerten und der Dissoziationskonstante des Wassers wurden mittels der von Arrhenius gegebenen Gleichgewichtsgleichung (**5**, 17) die Dissoziationskonstanten der Basen berechnet; die Werte sind: $3{\cdot}0 \times 10^{-9}$ für Pyridin und 32×10^{-9}, 11×10^{-9} und 11×10^{-9} für α, β und γ-Pikolin. Die Werte für Pyridin und α-Pikolin stimmen ziemlich gut mit den von Goldschmidt und Salcher durch eine andere Methode (**29**, 116) gefundenen überein. *A. A. Noyes.*

Bücherschau.

Die Fermente und ihre Wirkungen von C. Oppenheimer. Zweite, neubearbeitete Auflage. VIII + 439 S. Leipzig, F. C. W. Vogel 1903. Preis M. 12.—.

Das lebhafte Interesse, welches gegenwärtig von allen Seiten dem Studium der Enzymwirkungen entgegengebracht wird, rührt zu einem ansehnlichen Teil von der Empfindung her, dass, nachdem bereits seit einem halben Jahrhundert die Wichtigkeit dieser Erscheinungen erkannt worden war, doch erst in unsern Tagen vermöge der Entwicklung der allgemeinen Chemie die Möglichkeit eingetreten ist, diese als geheimnisvoll und von den andern chemischen Erscheinungen wesentlich verschieden angesehenen Tatsachen wissenschaftlich zu bewältigen. Das vorliegende Buch liefert einen interessanten Beleg für diesen Vorgang; während an der ersten Auflage (**34**, 500) bezüglich der allgemeinen Auffassung neben Ansätzen in der angemessenen Richtung noch recht viel Rückständiges zu monieren war, so hat sich der Verfasser nunmehr redlich Mühe gegeben, die Denkmittel der allgemeinen Chemie überall in die Betrachtung einzuführen, und sie demgemäss entsprechend dem Stande der heutigen Wissenschaft zu gestalten.

Neben erheblichen Verbesserungen in dieser Beziehung sind, wie das ja schwer zu vermeiden ist, noch mancherlei alte Reste stehen geblieben. So sind die Darlegungen auf S. 16 immer noch durch den falschen Satz von Berthelot zu ihrem Nachteil beeinflusst. An ihrer Stelle ist einfach darzulegen, dass jede homogene Reaktion zu einem Gleichgewicht führen muss, und dass die Erreichung dieses Gleichgewichts von beiden Seiten durch den Katalysator beschleunigt wird. Ob es sich hierbei um Auf- oder Abbau handelt, ist vollkommen gleichgültig, denn die Frage nach einer Vermehrung der Kohlenstoffatome in der Molekel hat nicht das mindeste mit den Gleichgewichten zu tun. Der historische Zufall, dass man in der organischen Chemie die synthetischen Methoden später entdeckt und ausgearbeitet hat, als die analytischen, hat die irrtümliche Vorstellung hervorgerufen, als stände dem Organismus die gleiche Schwierigkeit entgegen, welche der experimentierende Chemiker früher empfunden hatte.

Ferner ist aber hier auf eine neue Betrachtung hinzuweisen, die von den Physiologen, soweit bekannt, bisher nicht benutzt worden ist, und die zu einem Verständnis der Bildung von Stoffen mit hoher freier Energie im Organismus führt; es ist das die Idee der gekoppelten Reaktionen. Freiwillig verlaufende Prozesse können, wie bekannt, nur zu Produkten mit niederer freier Energie führen. Während aber das Gesamtergebnis der Reaktion eine Verminderung der freien Energie sein muss, können einzelne Reaktionsprodukte doch eine verhältnismässig höhere freie Energie annehmen, als ihr unmittelbarer Ausgangsstoff besass, wenn der Unterschied durch einen entsprechend grössern Verlust seitens der andern Reaktionsprodukte gedeckt wird. Damit aber ein solcher Vorgang möglich ist, muss er mit den andern, energieliefernden Vorgängen gekoppelt sein, d. h. er muss mit ihnen in einer unlösbaren, durch eine einzige chemische Gleichung darstellbaren Beziehung stehen. Durch diese Betrachtung dürfte manches anscheinende Rätsel des Organismus lösbar und ein gelegentlich benutzter Schlupfwinkel des Vitalismus mit dem Lichte der Wissenschaft erleuchtet werden.

Von weitern Anständen sei nur noch zu S. 17 bemerkt, dass die Fermente keineswegs „streng spezifisch" wirken; das Emulsin der bittern Mandeln ist z. B. ein ziemlich allgemeiner Katalysator für Glykoside aller Art. Ferner ist (S. 58)

das Zeitgesetz der Enzymreaktionen jetzt als völlig übereinstimmend mit den Gesetzen der chemischen Kinetik erwiesen worden. Durch einen Zufall, wie er ja in der Geschichte der Wissenschaft nicht selten ist, sind die zuerst exakt untersuchten Vorgänge alle solche eines verwickeltern Typus gewesen, und auf den einfachsten, der genau der Zuckerinversion durch Säuren entspricht, ist man erst zuletzt gekommen. *W. O.*

A Text Book of Organic Chemistry by W. A. Noyes. XVII + 534 S. New-York, H. Holt & Co. 1903.

Dieses Werk eines erfahrenen und aufmerksamen Lehrers macht einen erfrischenden Eindruck durch seine verhältnismässig grosse Unabhängigkeit von den üblichen Methoden, die organische Chemie darzustellen. Am meisten erinnert es durch die sorgfältige Berücksichtigung der neuesten Fortschritte in der allgemeinen Chemie an das Werk von Hollemann, doch ist es von diesem nach Anlage und Ausführung ganz unabhängig. Die Kapiteleinteilung lässt dies erkennen; nach einer Einleitung über Reinigung, Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Aufstellung der Formel werden die physikalischen Eigenschaften abgehandelt, worauf die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die der Äthylenreihe, die zyklischen C_nH_{2n}, die der Azetylenreihe, die Benzolkohlenwasserstoffe und deren mehrkernige Derivate beschrieben werden. Dann erst kommen die Abkömmlinge durch Eintreten anderer Elemente, zunächst des Sauerstoffs: die Alkohole und Phenole, die Äther, die Aldehyde und Ketone, die Säuren und ihre Derivate u. s. w.; eine weitere Gruppe bilden die stickstoffhaltigen Verbindungen, dann folgen die schwefelhaltigen. Die letzten Kapitel werden von den heterozyklischen Verbindungen, den Alkaloiden und den physiologisch wichtigen Stoffen unbekannter Konstitution gebildet.

Neben dieser Selbständigkeit der Darstellung fällt es angenehm auf, dass an jedes Kapitel eine Reihe von Aufgaben gehängt ist, durch deren Lösung sich der Schüler experimentell das Vorgetragene anschaulich machen kann. In der Vorrede findet sich ferner eine Bemerkung, die für die Leitung des angehenden Studenten so wesentlich ist, dass ich sie hersetze: ...„Der Leser wird viele Einzelheiten finden, die auch der gewissenhafteste Student nicht dauernd seinem Gedächtnisse einverleiben kann. Indessen wird der Student aufgefordert, das ganze Buch zu lesen, und daneben durch sorgfältiges Studium sich einzelne Teile desselben ganz zu eigen zu machen. Hierdurch wird der aufmerksame Leser viele Dinge durch einen Prozess aufnehmen, welcher dem Erlernen einer Sprache durch ein Kind ganz ähnlich ist. Nur durch eine Vereinigung der beiden Methoden, sorgfältiges Studium besonderer Gegenstände und ausgedehntes Lesen in verschiedenen Gebieten kann eine befriedigende Kenntnis einer Wissenschaft erworben werden.“ *W. O.*

Die Elektrochemie und die Metallurgie der für die Elektrochemie wichtigen Metalle auf der Industrie- und Gewerbeausstellung in Düsseldorf 1902 von H. Danneel. 84 S. Halle, W. Knapp 1903. Preis M. 6.—.

Die in der Zeitschrift für Elektrochemie seinerzeit veröffentlichten Berichte des Verfassers finden sich in dem vorliegenden Hefte in erweiterter Form zusammengestellt und bieten sich den Beteiligten daher in äusserlich und innerlich verbesserter Gestalt dar. *W. O.*

Über die Dampftension von flüssigen Gemischen, z. B. von Brom und Jod, bei Annahme einer teilweisen (im Grenzfall nicht- oder total-)dissoziierten Verbindung.

Von

J. J. van Laar.

(Mit 9 Figuren im Text.)

1. Es wird für den Chemiker oft von Interesse sein, aus der Gestalt der Dampftensionskurve schliessen zu können, ob vielleicht und zu welchem Betrage eine Verbindung der beiden flüchtigen Komponenten vorliegt oder nicht. Wir denken z. B. an das System $S + Cl_2$, wobei sich S_2Cl_2 oder auch SCl_4 bilden kann; auch an das System $Br_2 + J_2$, wobei die Verbindung JBr möglich ist. Und so gibt es mehrere Beispiele. Wegen der Einfachheit der Verhältnisse sei jetzt das System $Br_2 + J_2$ gewählt, wo nur eine Verbindung, nämlich JBr, zu erwarten ist — umsomehr sei dieses gewählt, da unter Leitung von Prof. Bakhuis Roozeboom im hiesigen Laboratorium Versuche über dieses System angestellt werden, welche alsbald ihre Publizierung finden werden[1]). Die nachfolgende theoretische Untersuchung, zu welcher ich von Prof. B. Roozeboom angeregt wurde, steht damit denn auch im engsten Zusammenhang.

2. Wir fangen damit an, die Dampftension auszudrücken in die Zusammensetzung x der flüssigen Phase; wir bestimmen somit zuerst die Kurven $P = f(x)$.

Sei ursprünglich vorhanden $1 - x$ g-Mol Br_2, x g-Mol J_2. Solange $x < {}^1/_2$ ist, kann sich aus $x Br_2 + x J_2$ die Verbindung JBr zu einem Betrage von $2x$ g-Mol bilden. Es bleibt dann:

$$1 - 2x \text{ g-Mol } Br_2; \qquad 2x \text{ g-Mol } JBr.$$

Wir setzen weiter voraus, dass das gebildete JBr teilweise dissoziiert

[1]) Eine vorläufige teilweise Mitteilung nur über die Kochlinien fand indessen schon statt: Versl. K. Akad. van Wetensch. Amsterdam, 8. Oktober 1903, 361—362. Siehe auch (was das System $S + Cl_2$ betrifft) dasselbe 11. Juni, 11—13.

sei, so dass z. B. $2(x-y)$ JBr übrig bleibt, und wiederum $y\,Br_2 + y\,J_2$ frei kommen. Der Dissoziationsgrad α des gebildeten JBr ist somit $= \frac{y}{x}$. Nunmehr haben wir also folgende Mengen zu berücksichtigen:

$$1-2x+y\ Br_2; \qquad y\,J_2; \qquad 2(x-y)\,JBr.$$

Setzen wir nun zur Vereinfachung der Rechnung voraus, dass die Dampftension des Gemenges immer eine lineare Funktion der zusammensetzenden Mengen ist — eine Annahme, welche in sehr vielen Fällen tatsächlich mit grosser Annäherung zutrifft, so kann man schreiben:

$$P = (1-2x+y)p_1 + y\,p_2 + 2(x-y)\,p_3,$$

oder auch:

$$P = p_1 - 2x(p_1-p_3) + y(p_1+p_2-2p_3), \tag{1}$$

wenn p_1, p_2 und p_3 die einzelnen Dampftensionen, resp. des Br_2, des J_2 und des JBr sind. Von diesem letztern Druck p_3 wird angenommen, dass derselbe kleiner ist, als der mittlere Druck der beiden Komponenten, also $p_3 < {}^1/_2(p_1+p_2)$. Weiter sei immer $p_1 > p_2$ vorausgesetzt.

Die Grösse y wird eine Funktion von x und von der Dissoziationskonstante K' sein, gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{C_{Br_2} \times C_{J_2}}{C_{JBr}} = K'.$$

Da nun $(1-2x+y)+y+2(x-y)=1$ ist, so ist einfach:

$$C_{Br_2} = 1-2x+y; \qquad C_{J_2} = y; \qquad C_{JBr} = 2(x-y),$$

und es wird:

$$\frac{(1-2x+y)y}{4(x-y)^2} = K',$$

oder:

$$(1-2x+y)y = K(x-y)^2, \tag{2}$$

wenn statt $4K'$ geschrieben wird K. Wir setzen dabei voraus, dass die Grösse K nicht mehr von x und y abhängig ist. Nur annähernd wird dieses immerhin der Fall sein; nur bei geringen Dissoziationsgraden kann K als eine Konstante angesehen werden.

Will man y explizit in x und K ausdrücken, so wird man aus (2) leicht finden:

$$\left.\begin{aligned} y &= \frac{-(1-2x+2Kx) \pm \sqrt{(1-2x)^2+4Kx(1-x)}}{2(1-K)} = \\ &= x + \frac{-1+\sqrt{(1-K)(1-2x)^2+K}}{2(1-K)} \end{aligned}\right\} \tag{2a}$$

Hieraus berechnet man:

$$\frac{dy}{dx} = 1 - \frac{1-2x}{\sqrt{(1-K)(1-2x)^2+K}}, \tag{3}$$

was man dann weiter in:

$$\frac{dP}{dx} = -2(p_1 - p_3) + (p_1 + p_2 - 2p_3)\frac{dy}{dx} \tag{4}$$

einsetzen kann. Die hergeleiteten Gleichungen bestimmen nun den Verlauf der Kurve $P = f(x)$ vollständig, wenn p_1, p_2, p_3 und K gegeben sind.

Fassen wir die Grenzwerte $K = 0$ und $K = \infty$ ins Auge.

a. Ist $\underline{K = 0}$, so ist $y = 0$, $\frac{dy}{dx} = 0$, und weiter:

$$P = p_1 - 2x(p_1 - p_3); \qquad \frac{dP}{dx} = -2(p_1 - p_3).$$

Dieses wird offenbar durch die Gerade AC dargestellt (Fig. 1, S. 132). In derselben Weise wird die Gerade BC die Dampfkurve sein, wenn $x > {}^1/_2$. In obenstehenden Ausdrücken ist dann nur p_1 durch p_2 zu ersetzen, und x von B nach C zu zählen, statt von A nach C. Wenn also das gebildete JBr gar nicht dissoziiert ist, und man somit nur $JBr + Br_2$, oder (wenn $x > {}^1/_2$) nur $JBr + J_2$ hat, so bestehen zwei einzelne geradlinige Kurven AC und BC, welche sich in C unter einem Winkel begegnen.

b. Ist dagegen $\underline{K = \infty}$, so wird $y = x$, $\frac{dy}{dx} = 1$, und

$$P = p_1 - x(p_1 - p_2); \qquad \frac{dP}{dx} = -(p_1 - p_2),$$

und das ist die eine Gerade AB, welche von A bis zu B ungebrochen fortläuft. Wenn also das gebildete JBr total dissoziiert ist, und somit nur Br_2 und J_2 gegenwärtig ist, so besteht nur eine geradlinige Kurve AB.

c. Ist $\underline{K > 0 < \infty}$, d. h. besteht teilweise Dissoziation, so ist leicht einzusehen, dass dann — sogar bei der allergeringsten Dissoziation — der Knick bei C sofort verschwindet; es entsteht dann eine kontinuierlich verlaufende Kurve AEB, welche die beiden Grenzgeraden AC und BC in A und B berührt, und welche in E (bei $x = {}^1/_2$) parallel der Grenzgerade AB verläuft. Die Berührung in A und B hört aber sofort auf, wenn $K = \infty$ wird: dann bekommt man plötzlich die Gerade AB.

Es folgt das Gesagte aus (3) und (4). Denn wenn $x = 0$, so ist $\left(\frac{dy}{dx}\right)_0 = 0$, und folglich $\left(\frac{dP}{dx}\right)_0 = -2(p_1 - p_3)$. Gleichfalls wird an der andern Seite $\left(\frac{dP}{dx}\right)_0 = -2(p_2 - p_3)$ sein (x wiederum in entgegen-

gesetzter Richtung gezählt). Das sind aber die Richtungen der beiden Kurven AC und BC. Nur ist bei $K=\infty$, da dann $\left(\frac{dy}{dx}\right)_0$ plötzlich $=1$ wird, die Grösse $\left(\frac{dP}{dx}\right)_0 = -(p_1-p_2)$, und das ist die Richtung der Gerade AB.

Weiter ist bei E die Grösse $\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=1/2} = -(p_1-p_2)$, weil alsdann $\frac{dy}{dx}=1$ ist. Der Knick bei C ist verschwunden, denn es bestehen bei $x={}^1/_2$ nicht mehr zwei Richtungen, sondern nur eine, nämlich die Richtung von AB.

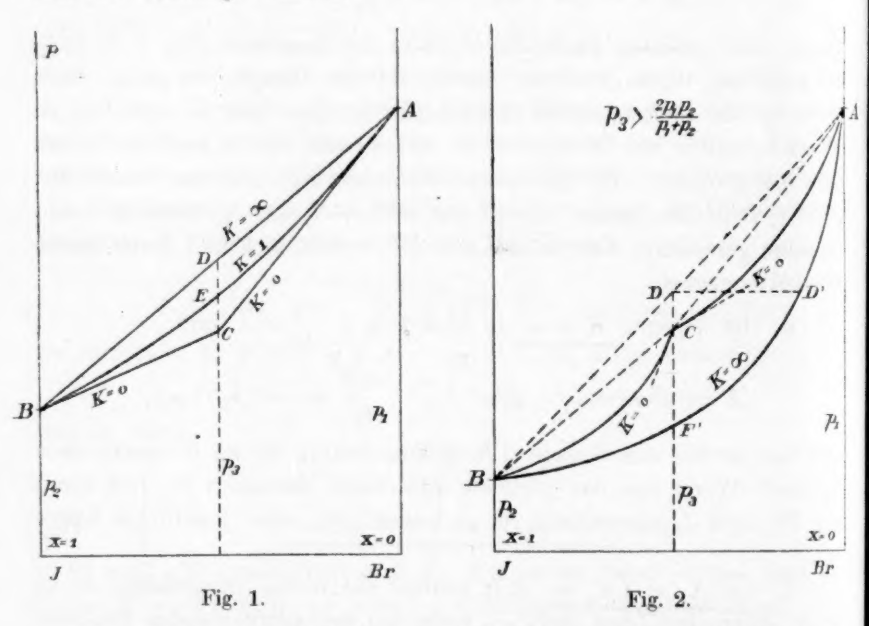


Fig. 1. Fig. 2.

3. Nicht so einfach sind die Verhältnisse, wenn wir jetzt die Dampfspannung auszudrücken versuchen in die Zusammensetzung der Dampfphase x'. Auch in dieser Phase wird selbstverständlich neben Br_2 und J_2 die Verbindung JBr auftreten, wobei das Gleichgewicht zwischen flüssigem und gasförmigem JBr durch den Dampfdruck p_3 bestimmt ist. Wenn die Dampfphase als ein ideales Gas angesehen werden darf, wird man die darin sich befindenden Mengen Br_2, J_2 und JBr den Partialdrucken proportional setzen dürfen. Man bekommt somit für die Dampfphase, auf ein g-Mol der Gesamtmenge:

$$\frac{(1-2x+y)p_1}{P}\ Br_2;\quad \frac{yp_2}{P}\ J_2;\quad \frac{2(x-y)p_3}{P}\ JBr.$$

Nun wird man fragen, wie steht es in der Dampfphase mit dem Dissoziationsgleichgewicht? Eine einfache Überlegung lehrt aber, dass dieses sich von selbst eingestellt hat, sobald das analoge Gleichgewicht in der flüssigen Phase, und die drei Dampfdruckgleichgewichte sich eingestellt haben. Denn sind ψ_1, ψ_2, ψ_3 die molekularen Potentiale in der flüssigen Phase; ψ_1', ψ_2', ψ_3' diejenigen in der gasförmigen Phase, so sind die genannten Gleichgewichte bestimmt durch:

$$\left.\begin{array}{lll} \psi_3 = \psi_1 + \psi_2 & \text{(Dissoziationsgleichgewicht flüssige Phase)} & \\ \psi_1 = \psi_1' & \text{(Dampfdruckgleichgewicht} & Br_2(p_1)) \\ \psi_2 = \psi_2' & \quad\text{"} & J_2(p_2)) \\ \psi_3 = \psi_3' & \quad\text{"} & JBr(p_3)) \end{array}\right\}.$$

Und nun sieht man sogleich, dass hieraus hervorgeht:

$$\psi_3' = \psi_1' + \psi_2' \text{ (Dissoziationsgleichgewicht Dampfphase).}$$

Da wir den Dampfdruck wiederum ausdrücken werden in den Gehalt an $Br_2(1-x')$ und $J_2(x')$, unabhängig davon, dass auch eine Verbindung JBr entstehen kann, so sehen wir, dass in der Dampfphase die nachfolgenden Mengen Br_2 und J_2 vorhanden sind:

$$1-x' = \frac{(1-2x+y)p_1 + (x-y)p_3}{P} \text{ g-Mol } Br_2$$

$$x' = \frac{yp_2 + (x-y)p_3}{P} \text{ g-Mol } J_2.$$

Die Grösse x' ist somit bestimmt durch die Beziehung:

$$x' = \frac{xp_3 - y(p_3 - p_2)}{P}, \tag{5}$$

welche, kombiniert mit (1) bis (4), den ganzen Verlauf der Kurve $P = f(x')$ angibt.

Betrachten wir wiederum zuerst die Grenzfälle $K = 0$ und $K = \infty$.

a. Ist $K = 0$, so ist $y = 0$, $P = p_1 - 2x(p_1 - p_3)$ (siehe oben), somit:

$$x' = \frac{xp_3}{p_1 - 2x(p_1 - p_3)} \quad \text{oder} \quad x = \frac{x'p_1}{p_3 + 2x'(p_1 - p_3)}.$$

Substituiert man dieses in den obigen Ausdruck für P, so entsteht:

$$P = \frac{p_1 p_3}{p_3 + 2x'(p_1 - p_3)}, \tag{6}$$

die Gleichung der Hyperbel AC (Figur 2). Gleicherweise wird man durch Ersetzung von p_1 durch p_2 (x' jetzt von B an gerechnet) einen analogen Ausdruck für die zweite Hyperbel BC bekommen. Man bemerke, dass mit $x = 1/2$ der Wert $x' = 1/2$ korrespondiert, so dass der

Punkt, wo die beiden Hyperbeln sich begegnen, mit dem Punkte C zusammenfällt, wo sich die beiden Geraden AC und BC begegnen.

Da man hat:

$$\frac{dP}{dx'} = -\frac{2p_1p_3(p_1-p_3)}{[p_3+2x'(p_1-p_3)]^2},$$

so ist:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_0 = -2\frac{p_1}{p_3}(p_1-p_3); \quad \left(\frac{dP}{dx'}\right)_{x'=1/2} = -2\frac{p_3}{p_1}(p_1-p_3).$$

An der andern Seite (x' wiederum von B an gerechnet) wird man für das zweite Glied resp. $-2\frac{p_2}{p_3}(p_2-p_3)$ und $-2\frac{p_3}{p_2}(p_2-p_3)$ bekommen.

b. Wenn $\underline{K=\infty}$ ist, so ist $y=x$, $P=p_1-x(p_1-p_2)$, daher:

$$x' = \frac{xp_2}{p_1-x(p_1-p_2)} \quad \text{oder} \quad x = \frac{x'p_1}{p_2+x'(p_1-p_2)}.$$

Wir bekommen somit für P:

$$P = \frac{p_1p_2}{p_2+x'(p_1-p_2)}, \tag{7}$$

durch welche Gleichung die eine Hyperbel AB angegeben wird. Mit $x=1/2$ korrespondiert jetzt nicht mehr $x'=1/2$, was auch aus Fig. 2 sofort ersichtlich ist, da z. B. mit dem Punkte D der Gerade AB ($x=1/2$) der Punkt D' der Hyperbel korrespondiert. Jetzt ist:

$$\frac{dP}{dx'} = -\frac{p_1p_2(p_1-p_2)}{[p_2+x'(p_1-p_2)]^2},$$

somit:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_0 = -\frac{p_1}{p_2}(p_1-p_2).$$

An der andern Seite (x von B an gerechnet) bekommt man $-\frac{p_2}{p_1}(p_2-p_1)$.

Wenn wir den Wert von P für $x'=1/2$ bestimmen wollen, so findet man aus (7):

$$P_{x'=1/2} = \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}.$$

Drei Fälle sind somit zu unterscheiden.

Erstens: $p_3 = \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$. Dann ist $P_{x'=1/2}=p_3$, und es kommt der Punkt F' in C (Fig. 3).

Zweitens: $p_3 < \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$. Alsdann ist $P_{x'=1/2} > p_3$, und der Punkt F' wird oberhalb C kommen (Fig. 4).

Drittens: $p_3 > \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$. Man hat dann $P_{x'=1/2} < p_3$, und es wird F' unterhalb C liegen (Fig. 2).

Man wird dann leicht beweisen können, dass im ersteren Fall die beiden einzelnen Hyperbeln AC und BC ($K=0$) vollständig mit der Hyperbel AB ($K=\infty$) zusammenfallen (Fig. 3). In der Tat, substituiert man $p_3 = \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$ in (6), so entsteht, wie alsbald ersichtlich ist, die Gleichung (7). Statt zwei verschiedenen Richtungen in C hat man also bei $K=0$ nur eine Richtung, gegeben durch:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_{x'=1/2} = -\frac{4p_1 p_2 (p_1 - p_2)}{(p_1 + p_2)^2},$$

wie aus dem obigen Ausdruck für $\frac{dP}{dx'}$ bei $K=\infty$ sogleich hervorgeht. Wie man sieht, laufen die zusammenfallenden Kurven AC und BC bei C keineswegs der Geraden AB parallel, sondern verlaufen weniger steil, da $4p_1 p_2$ immer $< (p_1 + p_2)^2$ ist.

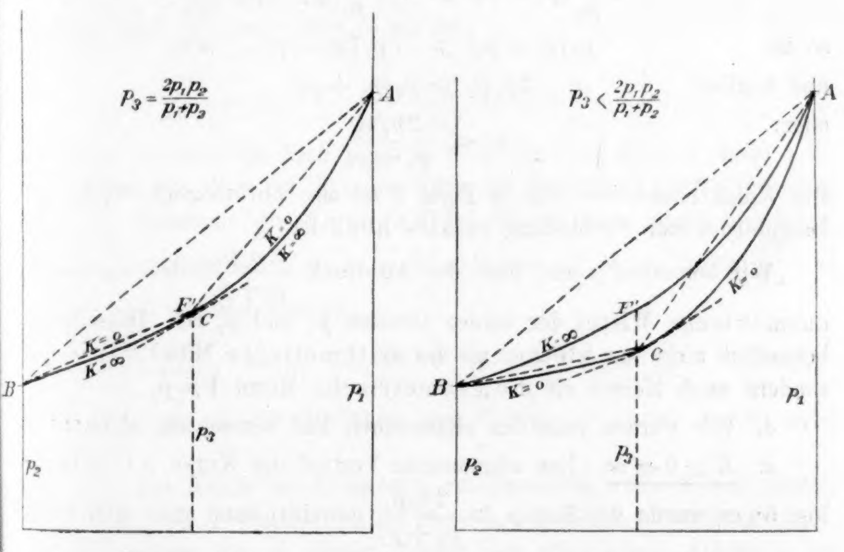


Fig. 3. Fig. 4.

Was die Anfangsrichtung bei $x'=0$ betrifft, so wird man durch Vergleichung von $\left(\frac{dP}{dx'}\right)_0$ bei $K=0$ und bei $K=\infty$ sogleich finden, dass im Falle $p_3 < \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$ (Fig. 4) die Hyperbel AB bei A weniger

steil verläuft, wie die Hyperbel AC, und umgekehrt im Falle der Fig. 2. Und weil die nämlichen Verhältnisse sich auch bei B vorfinden, so kann man sagen, dass bei $p_3 < \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$ die ganze Hyperbel AB oberhalb der beiden Hyperbeln AC und BC liegt, und bei $p_3 > \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$ unterhalb derselben.

Noch eine sehr wichtige Tatsache ist zu erwähnen. Wir sahen schon, dass falls $p_3 = \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$ ist, die beiden Tangenten an den Kurven AC und BC in C zusammenfallen. Nun wird man leicht zeigen können, dass im Falle $p_3 < \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$ die beiden Hyperbeln in C sich immer mit einem nach unten gerichteten Knick, und im Falle $p_3 > \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$ sich mit einem nach oben gerichteten Knick begegnen. Wenn nämlich z. B. der Abfall der Kurve AC in C grösser ist als der Abfall von BC in C (beide von A nach B gerechnet), wenn also:

$$2\frac{p_3}{p_1}(p_1-p_3) > -2\frac{p_3}{p_2}(p_2-p_3),$$

so ist:

$$p_2(p_1-p_3) > -p_1(p_2-p_3),$$

und folglich:

$$2p_1p_2 > p_3(p_1+p_2),$$

oder:

$$p_3 < \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}.$$

Ein Knick nach oben wie in Figur 2 ist also nur möglich, wenn der Dampfdruck der Verbindung relativ hoch ist.

Wir bemerken noch, dass der Ausdruck $\frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$ das sogenannte harmonische Mittel der beiden Grössen p_1 und p_2 ist. Dasselbe ist bekantlich nicht nur kleiner als das arithmetische Mittel $\frac{1}{2}(p_1+p_2)$, sondern auch kleiner als das geometrische Mittel $\sqrt{p_1p_2}$.

4. Wir werden jetzt den allgemeinen Fall betrachten, nämlich:

c. $K > 0 < \infty$. Den allgemeinen Verlauf der Kurve $AG'B$ (siehe Fig. 5; es wurde der Fall $p_3 > \frac{2p_1p_2}{p_1+p_2}$ gewählt) kann man sich leicht denken, da dieselbe zwischen den beiden Grenzkurven für $K=0$ und $K=\infty$ einliegt. Man wird nun wiederum bald beweisen können, dass die Kurve $AG'B$ erstens die beiden Kurven AC und BC in A und B berührt — ebenso wie dieses bei der flüssigen Phase (siehe § 2) mit der korrespondierenden Kurve AEB bezüglich der beiden Grenzgeraden AC und BC der Fall war — und dass zweitens der Knick bei

C wiederum sofort verschwindet, wenn K nur unendlich wenig von 0 verschieden ist. Schreiben wir dazu den allgemeinen Ausdruck für $\frac{dP}{dx'}$ auf. Aus (5) geht hervor:

$$x'P = xp_3 - y(p_3 - p_2),$$

folglich ist:
$$P\frac{dx'}{dx} + x'\frac{dP}{dx} = p_3 - (p_3 - p_2)\frac{dy}{dx},$$

oder:
$$\frac{dx'}{dx} = \frac{p_3 - (p_3 - p_2)\frac{dy}{dx} - x'\frac{dP}{dx}}{P}.$$

Nun ist:
$$\frac{dP}{dx'} = \frac{dP}{dx}\frac{dx}{dx'},$$

deshalb:
$$\frac{dP}{dx'} = \frac{P}{\left[p_3 - (p_3 - p_2)\frac{dy}{dx}\right] : \frac{dP}{dx} - x'}. \tag{8}$$

Man findet somit, da $y = 0$ und $\frac{dy}{dx} = 0$ ist bei $x' = 0$, während $P = p_1$ und $\frac{dP}{dx} = -2(p_1 - p_3)$ ist:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_0 = p_1 : \frac{p_3}{-2(p_1 - p_3)} = -2\frac{p_1}{p_3}(p_1 - p_3).$$

Aber das ist auch die Richtung von $P = f(x')$ bei $K = 0$ (siehe § 3). Ebenso bei B. Nur bei $K = \infty$ hört die Berührung plötzlich auf, und man bekommt die Kurve $AF'B$. Es ist dann nämlich $y = x$, $\frac{dy}{dx} = 1$, so dass bei $x' = x = 0$ wiederum $P = p_1$, aber $\frac{dP}{dx} = -(p_1 - p_2)$ ist, und alsdann:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_0 = p_1 : \frac{p_2}{-(p_1 - p_2)} = -\frac{p_1}{p_2}(p_1 - p_2)$$

wird; und das ist die Richtung der Kurve $AF'B$ bei A. So auch bei B.

Dass der Knick bei C sogleich verschwindet, wenn K nur unendlich wenig von 0 verschieden ist, werden wir folgenderweise zeigen.

Bestimmen wir zu diesem Zweck den allgemeinen Ausdruck für $\frac{dP}{dx'}$ bei $x = {}^1/_2$.

Wenn $x = {}^1/_2$, so ist x' nach (5) $= \frac{{}^1/_2 p_3 - y(p_3 - p_2)}{P}$, während $P = p_3 + y(p_1 + p_2 - 2p_3)$ ist. Weiter ist $\frac{dy}{dx} = 1$, $\frac{dP}{dx} = -(p_1 - p_2)$.

so dass wir aus (8) bekommen:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_{x=1/2} = \frac{p_3 + y(p_1 + p_2 - 2p_3)}{\dfrac{p_2}{-(p_1 - p_2)} - \dfrac{1/2\, p_3 - y(p_3 - p_2)}{p_3 + y(p_1 + p_2 - 2p_3)}}.$$

Dieser Ausdruck nähert sich bei sehr geringen Werten von K (y nähert sich dann der Null) zu:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_{\substack{x=1/2\\ K=\delta}} = \frac{p_3}{\dfrac{p_2}{-(p_1 - p_2)} - 1/2} = -2\,p_3 \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2},$$

ein ganz symmetrischer Ausdruck, welcher sich bei Verwechslung von p_1 und p_2 nicht ändert. Die Tangente bei $x = 1/2$ hat somit nur eine Richtung, und nicht zwei wie bei $K = 0$. Denn alsdann ist $\frac{dy}{dx}$ nicht $= 1$, sondern $= 0$, und wir finden aus (8):

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_{\substack{x=1/2\\ K=0}} = \frac{p_3}{\dfrac{p_3}{-2(p_1 - p_3)} - 1/2} = -2\,\frac{p_3}{p_1}(p_1 - p_3),$$

und das ist der nämliche unsymmetrische Ausdruck, welchen wir schon in § 3 bei $K = 0$ fanden, und welcher an der andern Seite bei $x = 1/2$ einen andern Wert bekommt (ausser im Falle $p_3 = \frac{2\,p_1 p_2}{p_1 + p_2}$, wo die beiden Ausdrücke identisch werden). Der Knick bei C besteht somit nur bei $K = 0$, ebenso wie dieses bei der flüssigen Phase der Fall war, und verschwindet sofort, wenn K nur den allergeringsten Wert bekommt.

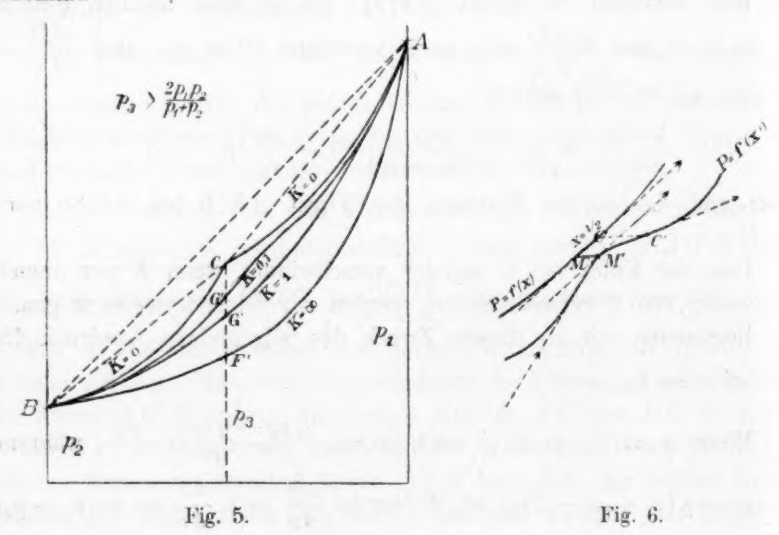


Fig. 5. Fig. 6.

5. Man könnte fragen, ob die Einbiegung in der Nähe von G' in der Kurve $P = f(x')$, welche sich im Falle $p_3 > \frac{2 p_1 p_2}{p_1 + p_2}$ einstellt, sobald der Knick bei C verschwunden ist, in der Mitte bei ungefähr $x' = 1/2$ liegen bleibt, oder ob dieselbe sich mehr oder weniger nach der einen oder andern Seite hinbewegt. Betrachten wir darum die beiden zugehörigen Kurven $P = f(x)$ und $P = f(x')$ etwas näher.

Bei sehr kleinen Werten von K hat man in der Nähe von $x = 1/2$ nachfolgenden Verlauf der beiden Kurven (Fig. 6). Da bei $K = 0$ die beiden Hyperbeln den beiden Geraden AC und BC in C bei $x = x' = 1/2$ begegnen, so wird sich also, wenn K sehr klein ist, zwischen den Punkten M und M' in der Nähe von $x = 1/2$ eine Minimalentfernung der beiden Kurven AMB und $AM'B$ befinden. Wir haben demnach zu bestimmen, wo:

$$\frac{d(x' - x)}{dx} = 0$$

ist. Offenbar ist dann $\frac{dx'}{dx} = 1$, oder:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{dP}{dx'}.$$

Nun verläuft bei $x = 1/2$, wie wir oben sahen (§ 2), die Kurve $P = f(x)$ parallel der Gerade AB. Es ist somit:

$$\left(\frac{dP}{dx}\right)_{x=1/2} = -(p_1 - p_2).$$

Aber, wie wir in § 4 fanden, gilt bei sehr kleinen Werten von K der Ausdruck:

$$\left(\frac{dP}{dx'}\right)_{x=1/2} = -2 p_3 \frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2},$$

und da $p_3 < 1/2(p_1 + p_2)$ vorausgesetzt wurde, so ist $-\frac{dP}{dx'}$ bei $x = 1/2$ kleiner als $\frac{dP}{dx}$ bei $x = 1/2$. Nun wird bei sehr kleinen Werten von K die Einbiegung doch immer in der unmittelbaren Nähe von C', wo $x = 1/2$, gefunden werden. Der Wert von $\frac{dP}{dx}$ hat sich dann nur äusserst wenig geändert, darf somit $= -(p_1 - p_2)$ gesetzt werden. Es muss also, um der Beziehung $\frac{dP}{dx} = \frac{dP}{dx'}$ zu genügen, die Einbiegung links von C' zu finden sein. Denn alsdann wird der zu geringe Wert von $\frac{dP}{dx'}$ bei $x = 1/2$ in den richtigen Wert $-(p_1 - p_2)$ übergehen können. Man sieht nämlich bald ein (Fig. 6), dass nur rechts vom Ein-

biegungspunkt M' in seiner unmittelbaren Nähe die Neigung der Kurve schwächer ist als bei M', während links von diesem Punkte die Neigung stärker sein wird. Und bei zunehmenden Werten von K wird sich die Einbiegung mehr und mehr nach links verschieben, d. h. nach der Seite der kleinsten Dampftension (hier also nach der Jodiumseite). Denn der Wert von $-\left(\frac{dP}{dx'}\right)_{x=1/2}$ wird bald $> 2\,p_3\,\frac{p_1 - p_2}{p_1 + p_2}$, und man sieht in Fig. 6, dass alsdann der Punkt C', wo $x = 1/2$ ist, weiter rechts von M' zu liegen kommt, d. h. M' weiter links von C'. Doch hat diese Verschiebung offenbar eine Grenze, und auch wird die Einbiegung nach und nach sich verflachen, um schliesslich bei einem bestimmten Wertepaar von K und x zu verschwinden.

6. Die im obenstehenden erörterten Verhältnisse beziehen sich selbstverständlich nur auf Idealfälle. Denn erstens ist die Voraussetzung gemacht, dass in der flüssigen Phase die gegenseitige Beeinflussung der Komponenten gerade so ist, dass der Dampfdruck P sich linear mit den Mengen der Bestandteile ändert (Gleichung (1)). Es findet sich dieses oft in grosser Annäherung vor, aber doch nicht immer. Die geraden Linien AC, BC und AB werden somit im allgemeinen schwach gekrümmte Kurven sein, und es sind die Kurven $P = f(x')$ keine reinen Hyperbeln mehr. Weiter wird die Dissoziationskonstante K der Verbindung nicht immer von $x = 0$ bis zu $x = 1$ unabhängig von x sein; auch die Gestalt der Kurven AEB und $AG'B$ wird demnach eine etwas andere sein. Aber in der Hauptsache wird doch der allgemeine Verlauf der verschiedenen Kurven, wie wir diesen im obigen festgestellt haben, nicht viel geändert werden.

Wir können somit behaupten:

a. Ist $p_3 = \frac{2\,p_1 p_2}{p_1 + p_2}$, so gewähren die beiden zusammengehörigen Kurven $P = f(x)$ und $P = f(x')$ das Bild der drei Figuren **7**, je nachdem $K = 0$, $K > 0 < \infty$ und $K = \infty$ ist. Die Kurve $P = f(x')$ ist dabei unveränderlich (siehe auch § 3, Fig. 3), während die Kurve $P = f(x)$ entweder den beiden Geraden AC und BC sich nähert ($K = 0$), oder der Geraden AB ($K = \infty$).

In nebenstehender Figur wurde $p_1 = 3$, $p_2 = 1$, $p_3 = 6/4 = 1{\cdot}5$ angenommen. Man findet dann für die Hyperbel (7) bei $K = \infty$:

$$P = \frac{3}{1 + 2x'},$$

folglich:

x'	P	x'	P
0·0	3·00	0·6	1·36
0·1	2·50	0·7	1·25
0·2	2·14	0·8	1·15
0·3	1·88	0·9	1·07
0·4	1·67	1·0	1·00
0·5	1·50		

Wie wir schon sagten, gilt diese Kurve auch bei jedem andern Wert von K.

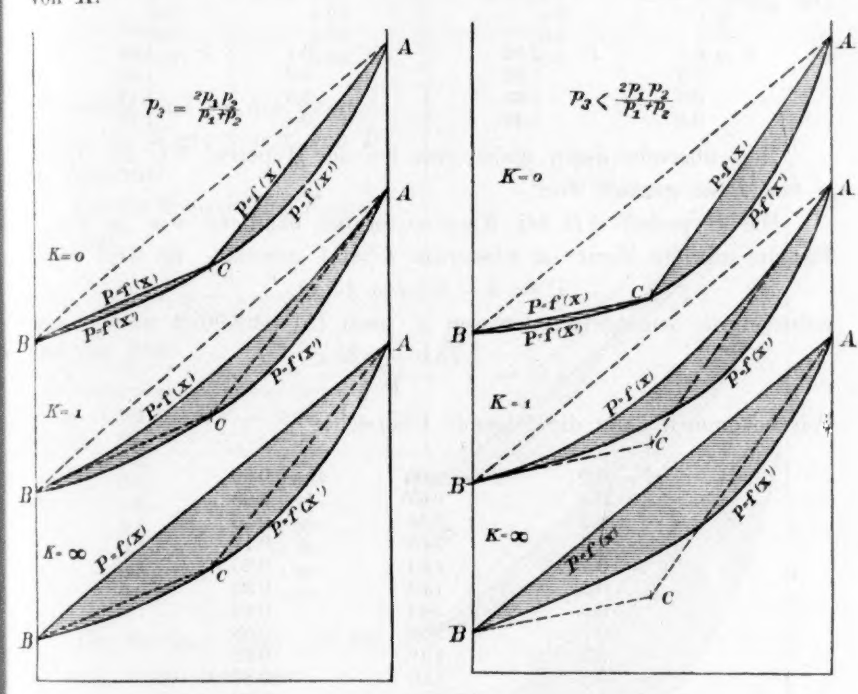


Fig. 7.

Fig. 8.

Was die Kurve $P = f(x)$ betrifft, so ist für die mittlere der drei Figuren $K = 1$ angenommen. Es wird dann nach (2) $y = x^2$, und nach (1)

$$P = 3 - 3x + x^2,$$

oder:

x	P
0·0	3·00
0·1	2·71
0·2	2·44
0·3	2·19
0·4	1·96
0·5	1·75
0·6	1·56
0·7	1·39
0·8	1·24
0·9	1·11
1·0	1·00

b. Ist $p_3 < \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$, so bekommt man das Bild der Fig. 8. Der Verlauf ist nur wenig anders als bei Fig. 7, nur ist die Kurve $P =$

$f(x')$ jetzt nicht unveränderlich, sondern bewegt sich mit $P = f(x)$ mit nach oben, wenn K sich von 0 bis ∞ ändert.

Für p_3 haben wir jetzt $1{\cdot}25 < 1{\cdot}5$ angenommen. Die beiden Hyperbeln $P = f(x')$ bei $K = 0$ werden dann nach (6):

$$P = \frac{3{\cdot}75}{1{\cdot}25 + 3{\cdot}5\,x'}; \quad P = \frac{1{\cdot}25}{1{\cdot}25 - 0{\cdot}5\,x'}.$$

Das gibt:

x'	P	x'	P
$x' =$ 0·1	$P +$ 2·34	$x' =$ 0·1	$P =$ 1·04
0·2	1·92	0·2	1·00
0·3	1·63	0·3	1·14
0·4	1·42	0·4	1·19

Man übersehe dabei nicht, dass bei der Hyperbel BC die Grösse x' von B an gezählt wird.

Die Hyperbel AB bei $K = \infty$ ist die nämliche wie in Fig. 7. Für die mittlere Figur ist wiederum $K = 1$ gewählt. Es wird dann:

$$P = 3 - 3{\cdot}5\,x + 1{\cdot}5\,x^2,$$

während die zugehörigen Grössen x' nach (5) berechnet werden aus:

$$x' = \frac{1{\cdot}25x - 0{\cdot}25\,x^2}{P}.$$

Wir bekommen dann die folgende Übersicht:

x	P	x'
$x =$ 0·0	$P =$ 3·00	$x' =$ 0·00
0·1	2·67	0·05
0·2	2·36	0·10
0·3	2·09	0·17
0·4	1·84	0·25
0·5	1·63	0·35
0·6	1·44	0·46
0·7	1·29	0·58
0·8	1·16	0·72
0·9	1·07	0·87
1·0	1·00	1·00

c. Ist $p_3 > \dfrac{2p_1p_2}{p_1 + p_2}$, so entstehen die drei Figg. 9. Es zeigt sich eine deutliche Einbiegung nach oben, welche bei $K = 1$ noch nicht ganz verschwunden ist. Wie auch Fig. 5 lehrt, verflacht sich diese Einbiegung jedoch sehr bald. Schon bei $K = 0{\cdot}1$ ist dieselbe nicht mehr so stark ausgeprägt wie bei $K = 0$. Man erkennt aus Figg. 5 und Fig. 8 auch deutlich — wie das freilich ebenfalls in Figg. 7 und 8 der Fall war — dass das Zusammentreffen der Kurven $P = f(x)$ und $P = f(x')$ bei C, wenn $K = 0$, nicht nur sofort aufhört, wenn K nur einigen Wert bekommt, aber auch, dass die Öffnung bei C sogar bei sehr geringen Werten von K plötzlich sehr gross wird.

Fig. 9 ist gezeichnet mit andern Werten von p_1 und p_2 als die

Figg. 7 und 8. Es wurde nämlich angenommen $p_1 = 6$, $p_2 = 1$ und für p_3 der Wert $3 > {}^{12}/_7$. Für die beiden Hyperbeln bei $K = 0$ finden wir dann:

$$P = \frac{18}{3 + 6x'}; \quad P = \frac{3}{3 - 4x'}.$$

Wir finden dafür:

x'	P	x'	P
$x' = 0{\cdot}1$	$P = 5{\cdot}00$	$x' = 0{\cdot}1$	$P = 1{\cdot}15$
0·2	4·29	0·2	1·36
0·3	3·75	0·3	1·67
0·4	3·33	0·4	2·14

Wiederum sind bei der zweiten Kurve die Werte von x' von B an gerechnet.

Für die Hyperbel bei $K = \infty$ gilt jetzt:

$$P = \frac{6}{1 + 5x'},$$

und das gibt:

x'	P
$x' = 0{\cdot}1$	$P = 4{\cdot}00$
0·2	3·00
0·3	2·40
0·4	2·00
0·5	1·71
0·6	1·50
0·7	1·33
0·8	1·20
0·9	1·09

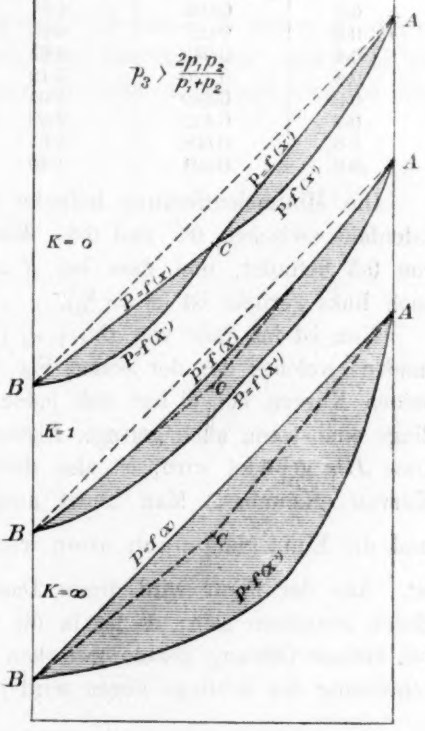


Fig. 9.

Die mittlere Figur gilt für $K = 1$, wobei man hat:

$$P = 6 - 6x + x^2$$

$$x' = \frac{3x - 2x^2}{P},$$

was in der nachfolgenden Tabelle berechnet ist.

x	P	x'	$x - x'$
$x = 0{\cdot}1$	$P = 5{\cdot}40$	$x' = 0{\cdot}05$	$x - x' = 0{\cdot}05$
0·2	4·84	0·11	0·09
0·3	4·29	0·17	0·13
0·4	3·76	0·23	0·17
0·5	3·25	0·31	0·19
0·6	2·76	0·39	0·21
0·7	2·29	0·49	0·21
0·8	1·84	0·61	0·19
0·9	1·41	0·77	0·13

Die Minimalentfernung zwischen $P = f(x)$ und $P = f(x')$ befindet sich bei ungefähr $x = {}^2/_3$. In Fig. 5 ist auch noch die Kurve $P = f(x')$ gezeichnet, wenn $K = 0{\cdot}1$. Dann ist nach (2a):

$$y = x + \frac{-1 + \sqrt{0{\cdot}9\,(1-2x)^2 + 0{\cdot}1}}{1{\cdot}8},$$

und weiter:

$$P = 6 - 6x + y; \quad x' = \frac{3x - 2y}{P}.$$

Man findet die korrespondierenden Werte in der folgenden Tabelle.

x	y	P	x'	$x' - x$
$x =$ 0·1	$y =$ 0·001	$P =$ 5·40	$x' =$ 0·0[illegible]^5	$x' - x =$ 0·04^5
0·2	0·006	4·81	0·12	0·08
0·3	0·027	4·23	0·20^1	0·09^9
0·4	0·049	3·65	0·30^2	0·09^8
0·5	0·120	3·12	0·40^4	0·09^6
0·6	0·249	2·65	0·49^1	0·10^9
0·7	0·419	2·22	0·57	0·13
0·8	0·606	1·81	0·66	0·14
0·9	0·801	1·40	0·78	0·12

Die Minimalentfernung befindet sich jetzt bei ungefähr $x = {}^1/_2$, jedenfalls zwischen 0·5 und 0·6. Man sieht, dass dieselbe sich links von 0·5 befindet, und dass bei $K = 1$ der Minimalabstand weiter nach links gerückt ist ($x = {}^2/_3$).

Nun ist im Falle von $Br_2 + J_2$ (bei den Kochlinien) ein Bild gefunden, welches das der ersten Fig. 9 analog ist. Die Adhäsion der beiden Kurven bei C hat sich jedoch schon gelöst, so dass es allerdings eine, wenn auch geringe, Dissoziation des gebildeten JBr gibt[1]. Dass JBr gebildet wird, ist also deutlich aus der Gestalt der beiden Kurven erkennbar. Man findet ausgeprägt den Typus K unweit 0, und die Einbiegung nach oben weist darauf hin, dass $p_3 > \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$ ist. Aus der Figur wird dieser Dampfdruck des gebildeten JBr sogleich abzulesen sein; es ist ja die Ordinate des Punktes C, welcher bei kleiner Öffnung gerade zwischen den beiden Kurven in der Einschnürung der Schlinge liegen wird[2].

---

[1] Eine Dissoziationskonstante $K = 0$ wird sich wohl niemals vorfinden. Eine geringe Dissoziation der Verbindung, sei es auch eine verschwindend kleine, wird immer gefunden werden, so dass stets eine kleine Öffnung in der Dampfdruckschlinge zu sehen sein wird. Gleichfalls wird auch K niemals absolut ∞ gefunden werden.

[2] Es versteht sich, dass das Bild sich mit der Temperatur ändern wird. Denn erstens ändert sich K mit T, aber zweitens auch p_1, p_2 und p_3, und wenn p_3 bei einer gewissen Temperatur $< \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$ ist, so würde p_3 bei einer andern Temperatur sehr gut $> \frac{2p_1 p_2}{p_1 + p_2}$ sein können. Wahrscheinlich ist das aber nicht.

Da wir in § 4 sahen, dass die Kurve $P = f(x')$ immer die Grenzhyperbeln AC und BC berührt, und die Kurve $P = f(x)$ immer die Grenzgeraden AC und BC, so kann man aus der Anfangsrichtung dieser beiden Kurven, wenn K nicht in der Nähe von 0 sein möchte, den Wert des Dampfdruckes p_3 bestimmen. Für die Kurve $P = f(x)$ gilt nämlich an der A-Seite $\left(\frac{dP}{dx}\right)_0 = -2(p_1 - p_3)$, und für die Kurve $P = f(x')$ an der nämlichen Seite $\left(\frac{dP}{dx'}\right)_0 = -2\frac{p_1}{p_3}(p_1 - p_3)$, so dass p_3 leicht mit einiger Annäherung daraus zu bestimmen ist.

Und so werden die Hilfsfiguren 7, 8 und 9 in jedem einzeln experimentell bestimmten Fall anzugeben imstande sein, erstens ob eine Verbindung vorliegt, und zweitens zu welchem Betrage dieselbe dissoziiert ist.

Juni — Oktober 1903.

Bezugselektroden.

Von

Ludwig Sauer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Nach einem Vorschlage von Faraday[1]) nannte man früher die Metallflächen, welche die Ausdehnung der zersetzbaren Substanz in der Richtung des „Stromes“ begrenzen, Elektroden. Dieselbe Bezeichnung wurde auch für die beiden Pole eines offenen, also stromlosen galvanischen Elements angewandt. Später, nachdem man den Einfluss der die Metalle umgebenden Flüssigkeiten erkannt hatte, wurde der Name Elektrode auf die von Raoult[2]) mit Halbelement bezeichnete Kombination Metall—Flüssigkeit übertragen.

Für diese Elektroden gilt nun bis zu einem gewissen Grade das von Lenz und Saweljew[3]) aufgefundene und von Raoult[4]) in exakter Weise untersuchte Gesetz, dass die elektromotorische Kraft, die durch Zusammensetzung zweier Elektroden hervorgebracht wird, gleich der algebraischen Summe der Kräfte ist, die auftreten, wenn man jede in Berührung mit einer dritten Elektrode bringt. Aus diesem Gesetz zog Raoult die Folgerung, dass die bei Berührung zweier Flüssigkeiten auftretenden Potentialdifferenzen entweder gleich Null sind oder dem Voltaschen Gesetze der Spannungsreihe folgen. Durch die Nernstsche Theorie der Diffusionsketten[5]) wurde nun diese Alternative in dem Sinne entschieden, dass die Diffusionspotentialdifferenzen ge-

[1]) Pogg. Ann. **29**, 274 (1833).
[2]) Compt. rend. **59**, 521 (1864).
[3]) Pogg. Ann. **67**, 497 (1846).
[4]) Loc. cit.
[5]) Diese Zeitschr. **2**, 613 (1888) und **4**, 129 (1889).

wöhnlich sehr klein sind. Wir können dieselben in vielen Fällen nach den von Nernst und Planck[1]) aufgestellten Formeln berechnen.

Durch diese Umstände wird die Untersuchung der E. K. der verschiedenen Elemente sehr erleichtert. Aus zehn Elektroden können wir beispielsweise 45 Elemente zusammensetzen. Die eben erwähnten Gesetze gestatten nun, durch neun Messungen die E. K. aller 45 Elemente zu bestimmen, indem wir eine Elektrode der Reihe nach mit allen übrigen zusammenstellen und die E. K. dieser Elemente messen.

Die mehr oder weniger zweckmässige Verwendung derartiger Bezugselektroden zu den verschiedensten Zwecken reicht weit zurück. Schon Jacobi und Daniell setzten Elemente aus umkehrbaren Elektroden zusammen, und gilt das Daniellelement heute noch als typischer Vertreter der umkehrbaren Elemente. Matteucci[2]) bediente sich bei seinen elektrophysiologischen Arbeiten der Elektrode amalgamiertes Zink in Zinksulfat, die auch von andern Forschern häufig benutzt wurde, u. a. von Paalzow[3]) zur Bestimmung der E. K. von Flüssigkeitsketten. Fuchs[4]) verwendete bei seinen Untersuchungen über die Polarisation von Einzelnelektroden die Kombination Kupfer-Kupfersulfat als unpolarisierbare Elektrode. Dieselbe wurde auch von Exner[5]) benutzt zur Bestimmung der Spannungen zwischen Metallen und Elektrolyten. Alle diese Elektroden zeigen Übelstände, wie schlechte Reproduzierbarkeit, Inkonstanz, Erzeugung von Niederschlägen an der Berührungsstelle der Elektrolyte u. s. w.; ausserdem war die Theorie derselben nicht genügend bekannt.

Die erste Elektrode, bei deren Aufstellung auf die Beseitigung derartiger Nachteile Rücksicht genommen wurde, ist die von Ostwald eingeführte Kalomelelektrode. Dieselbe wurde auch alsbald allgemein verwendet, besonders nach der eingehenden Untersuchung von Coggeshal[6])

Seit einigen Jahren wird jedoch die Konstanz der $^1/_1$-norm. Kalomelelektrode von verschiedenen Seiten bezweifelt. Richards[7]) hatte vermutet, dass die in dieser Elektrode stattfindende Reaktion:

$$2\,HgCl = HgCl_2 + Hg$$

[1]) Wied. Ann. **40**, 561 (1891).
[2]) Phil. Trans. 1857, 131.
[3]) Pogg. Ann. Jubelband 1874.
[4]) Pogg. Ann. **156**, 156 (1875).
[5]) Wiener Monatshefte f. Chemie **12**, 276 (1891).
[6]) Diese Zeitschr. **17**, 62 (1895).
[7]) Diese Zeitschr. **24**, 189 (1897).

äusserst langsam zu einem Gleichgewichte führe, und glaubte, die Inkonstanz der Elektrode darauf zurückführen zu können. Da er nun fand, dass sich bei Anwendung von $^1/_{10}$-norm. Chlorkalium nur sehr geringe Mengen Sublimat bilden, schlug er vor, die Elektrode $Hg Hg Cl$ $^1/_{10}$-norm. KCl als Bezugselektrode zu verwenden. Nach seinen Versuchen hat sich diese Elektrode als brauchbar erwiesen. In einer spätern Arbeit zeigten Richards und Archibald[1]), dass bei der obigen Reaktion das Gleichgewicht schon in sechs Stunden erreicht wird.

Jahn[2]) fand bei seinen Untersuchungen, dass sogar Elektroden mit $^1/_{30}$-norm. KCl-Lösung noch inkonstant seien, und verwendete deshalb Silberelektroden mit Chlorsilber als Depolarisator, die auch von den Physiologen allgemein benutzt werden. Bei einer allerdings sehr umständlichen Herstellungsart, die sich der von Goodwin[3]) anschliesst, erhielt Jahn Elektroden, die sehr gute Übereinstimmung und Konstanz zeigten. Thiel[4]) fand jedoch, dass einzelne Elektroden trotz vollkommen gleicher Herstellung vollständig verschiedene E. K. aufweisen und im Laufe der Zeit ganz beträchtlichen Schwankungen unterworfen sind.

Zum Vergleiche von E. K., bei denen die Konzentration des Wasserstoffions wesentlich ist, also hauptsächlich bei sauren und alkalischen Lösungen, zeigt sich eine Wasserstoffelektrode als sehr brauchbar, die in eine Lösung von derselben Wasserstoffionenkonzentration taucht. Derartige Elektroden wurden von Müller[5]) und Coehn[6]) verwendet.

Fragen wir uns nun nach den Anforderungen, die an eine derartige Bezugselektrode zu stellen sind, so ist es klar, dass dieselben je nach der praktischen Verwendung der Elektroden verschieden sind. Handelt es sich nur um relative Potentialdifferenzen, wie in dem oben erwähnten Beispiele von den 45 Elementen, so genügt es, dass die Bezugselektrode während der ganzen Messreihe konstant und unpolarisierbar sei. Sollen aber vergleichbare Messungen von verschiedenen Forschern zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten ausgeführt werden, so müssen die verwendeten Bezugselektroden nebst den eben erwähnten Eigenschaften auch gute Definition bei bequemer Herstellung besitzen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 385 (1902).
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **12**, 577 (1894).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 1.
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 33.
[6]) Diese Zeitschr. **38**, 609 (1901).

Nach den Untersuchungen von Gibbs, Helmholtz, van't Hoff und Nernst besitzt eine Elektrode nur dann gute Definition, wenn bei gegebenem Lösungsmittel und bestimmter Temperatur die bei Stromdurchgang entstehenden und verschwindenden Stoffe in bestimmter, von Null verschiedener Konzentration vorhanden sind. Damit eine genau definierte Konzentration der Stoffe erzielt wird, müssen sie sich in der erforderlichen Reinheit darstellen und bequem dosieren lassen. Bei festen Metallen spielt die Oberflächenbeschaffenheit und zum Teil die Oberflächengrösse die Rolle einer Konzentration, und es ist deshalb notwendig, dass dieselbe immer gleich beschaffen ist. Ausserdem darf sich in der Elektrode keine einsinnig verlaufende Reaktion (ausgenommen eine unendlich langsam verlaufende) abspielen. Eine Elektrode, die den obigen Bedingungen genügt, ist gleichzeitig für unendlich schwache Ströme nach beiden Richtungen unpolarisierbar.

Je nach der praktischen Verwendung der Elektroden, also nach den bei den Messungen vorhandenen Fehlergrenzen, sind verschiedene Grade der Polarisierbarkeit zu unterscheiden: eine Elektrode kann einmal als unpolarisierbar verwendet werden, während sie es in einem andern Falle, bei einer kleinern Fehlergrenze, nicht ist. Die Polarisierbarkeit der Elektroden kann ferner nach beiden Stromrichtungen verschieden sein, wie dies meist bei Elektroden mit schwer löslichem Depolarisator der Fall ist.

Von Wichtigkeit für die praktische Verwendung der Elektroden ist die Dauer der Nachwirkung der Polarisation. Ohne auf diese Angelegenheit weiter einzugehen, will ich nur erwähnen, dass diese Nachwirkung bei dem Durchgange derselben Strommenge verschieden ist, je nachdem man einen starken Strom kurze Zeit oder einen schwachen Strom lange Zeit durch die Elektroden schickt[1]).

Damit die Elektroden eine bequeme Herstellung ermöglichen, ist es notwendig, dass sich die Stoffe mittels einfacher Methoden auf den gewünschten Reinheitsgrad, sowie leicht auf die erforderliche Konzentration (mittels Wägung u. s. w.) bringen lassen. Die Elektrodenmetalle lassen sich mit Ausnahme des Quecksilbers nur schwer in genügendem Masse reinigen, und auch die Erzielung einer gleichmässigen Oberflächenbeschaffenheit gelingt nur mittels sehr umständlicher Operationen. Das Quecksilber nimmt auch in diesem Falle eine Ausnahmestelle ein, da es infolge seines flüssigen Zustandes eine homogene Oberfläche besitzt.

---

[1]) Cottrell, Diese Zeitschr. **42**, 385 (1902).

Schliesslich ist es noch eine sehr wesentliche Bedingung, dass den Bezugselektroden ein nicht zu grosser, bekannter Temperaturkoeffizient zukommt.

2. Zahlenwerte der Elektroden.

Da wir nur die E. K. von ganzen Elementen messen können, und diese sich aus zwei Einzelpotentialdifferenzen zusammensetzt, so kann der einen von ihnen ein willkürlicher Zahlenwert beigelegt werden. Es ist mithin nur eine Frage der Zweckmässigkeit und des Übereinkommens, von welchem Nullpunkt aus wir unsere Zählung beginnen.

Was nun diese Frage nach der Wahl des Nullpunkts anbetrifft, herrschen verschiedene Meinungen, die dazu geführt haben, dass die Elektroden auf verschiedene Nullwerte bezogen werden.

Ostwald vertritt die Ansicht, dass die Tropfelektrode (resp. polarisiertes Quecksilber im Maximum der Oberflächenspannung) sehr nahe die Potentialdifferenz 0 gegenüber dem angrenzenden Elektrolyten hat, dass also die auf eine derartige Tropfelektrode bezogene E. K. sehr nahe die wahren Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten vorstellen. Da indessen die Definition der E. K. der Tropfelektrode viel unbestimmter ist als die Definition der Bezugselektrode, so sind nach einem Vorschlage Ostwalds vorläufig als Potentiale der Flüssigkeiten diejenigen einer idealen Tropfelektrode anzunehmen, die dadurch charakterisiert ist, dass sie bei 18° um 0·560 Volt negativer ist als das Quecksilber der Normalkalomelelektrode. Dieser Nullpunkt und die darauf bezogenen E. K. werden vielfach als absolute oder Ostwaldsche Potentiale bezeichnet.

Nernst[1]) bezweifelt die reelle Bedeutung der mittels der Tropfelektrode erhaltenen Zahlen und schlägt als praktischen Nullwert eine Wasserstoffelektrode vor in einer bezüglich der Wasserstoffionen normalen Lösung. Diese Zählung hat nach seiner Ansicht in systematischer Hinsicht den Vorteil, dass sie die Grenze angibt zwischen den Metallen, die Wasserstoff entwickeln, und solchen, die es nicht tun.

Nach einem Vorschlage von Luther[2]) wäre es vorteilhaft, als Nullpunkt eine fingierte Nullelektrode von solcher E. K. zu wählen, dass alle andern E. K. nur positiv oder negativ werden.

3. Wahl des Vorzeichens und Berechnung der E. K. von Ketten.

Da Potentialdifferenzen polare Grössen sind, so genügt die Wahl eines Nullwertes noch nicht für die eindeutige Bezeichnung der Poten-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 253 (1901).

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 384. Leipzig 1902.

tialdifferenz an einer Elektrode, sondern es muss ausserdem ein Vorzeichen festgelegt werden.

Die Frage nach der Wahl dieses Vorzeichens der Elektroden, die ebenfalls nur Sache des Übereinkommens ist, hat, wie hier entgegen einer vielfach verbreiteten Ansicht ausdrücklich betont sei, mit der Theorie der Stromerzeugung nichts zu tun.

Die jetzt allgemein übliche Bestimmung des Vorzeichens ist so getroffen, dass die positiven und negativen Zeichen mit der Volta-Berzeliusschen Bezeichnung der elektropositiven und elektronegativen Stoffe übereinstimmen. Um den Anschluss an diese Bezeichnungsweise zu erzielen, ist die scheinbar unlogische Festsetzung notwendig, dass die Elektroden, welche mit der gewählten Nullelektrode zu einem Element kombiniert den positiven Pol des offenen Elementes bilden, mit negativem Vorzeichen, dagegen diejenigen, welche gegen den gewählten Nullpunkt negativ erscheinen, mit positivem Vorzeichen versehen werden. Die Elektrode $Cu\,{}^1/_1$-norm. $CuSO_4$ bezeichnet man z. B. nach dieser Methode mit — 0·58 Volt, obwohl Kupfer den positiven Pol des Elements „$Cu\,{}^1/_1$-norm. $CuSO_4$ — ideale Tropfelektrode“ vorstellt[1]).

Offenbar vollständig eindeutig und deshalb auch zweckmässig ist die Bezeichnungsweise nach den Regeln der Algebra[2]). Es werden die einzelnen Potentiale mit π und dem chemischen Symbole der betreffenden Stoffe als Index bezeichnet und aus je zwei Potentialen die Differenz gebildet, wobei genau auf die Reihenfolge der Indices zu achten ist, z. B.:

$$\pi\,(Hg) - \pi\,({}^1/_1\text{-norm. } KCl)\ (\text{ideale Tropfelektrode}) = +\,0{\cdot}560\ \text{Volt}$$
$$\pi\,({}^1/_1\text{-norm. } KCl)\,(\text{idealer Tropfelektrode}) - \pi\,(Hg) = -\,0{\cdot}560\ \text{Volt.}$$

Den Vorzug grosser Anschaulichkeit besitzt eine von Le Blanc[3])

---

[1]) Dieselbe Bezeichnung schlägt Le Blanc in seinem viel gelesenen Lehrbuch der Elektrochemie (1. Aufl.) vor. Die in der 2. Auflage dieses Werkes empfohlene Bezeichnung ist nicht immer anwendbar. Le Blanc setzt dabei das Potential des Metalles gleich Null und wählt immer das +-Vorzeichen, wenn Ionen entstehen, gleichgültig, ob dieselben positiv oder negativ sind. Abgesehen davon, dass, wie schon oben erwähnt, die Frage nach dem Vorzeichen mit unserer Vorstellung über die Entstehung des Stromes nichts gemein hat, ist es nicht möglich, das Verfahren anzuwenden, wenn bei Elektrizitätsdurchtritt an der Elektrode weder Ionen entstehen, noch verschwinden, sondern nur Umladungen stattfinden, wie dies bei sogenannten „chemischen“ Oxydations-, resp. Reduktionselektroden der Fall ist (z. B. $Pt\,Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $PtSn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$).

[2]) Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, S. 384.

[3]) Lehrbuch der Elektrochemie (1. u. 2. Aufl.) — Vergl. hierzu Luther, Zeitschrift f. Elektrochemie 8, 601 (1902) Anmerkg.

angegebene Bezeichnungsweise, wobei die Elektrode immer das positive Vorzeichen hat und die Richtung des positiven Stromes im kurzgeschlossenen Elemente „Elektrodeideale Tropfelektrode" innerhalb der Elektrode durch einen Pfeil angedeutet wird, z. B.:

$$\underleftarrow{HgHgCl - {}^1/_1\text{-norm.}}\ KCl \text{ (ideale Tropfelektrode)}$$

0·560 Volt.

Bei der von Luther vorgeschlagenen Wahl des Nullwertes ist die ganze Frage nach dem Vorzeichen hinfällig, da hier nur Potentialdifferenzen mit gleichem Vorzeichen auftreten, also nur der absolute Zahlenwert zur Geltung kommt.

Die Berechnung der E. K. ganzer Ketten gestaltet sich nun sehr einfach, so dass ich die auf den eben angestellten Betrachtungen basierenden Methoden nicht ausführen will[1]). Erwähnt sei nur, dass bei der Darstellung mittels der Pfeile die Bequemlichkeit der Berechnung auf Kosten der Anschaulichkeit verloren geht.

Schliesslich will ich noch zwei graphische Methoden anführen, deren eine von Luther[2]), die andere von Haber[3]) angewendet wurde. Nach Haber wird das Potential der Flüssigkeiten durch eine horizontale Nulllinie dargestellt, indem er die Diffusionspotentialdifferenz vernachlässigt. Das Potential der Metalle trägt er als positiv nach oben ab, wenn die Flüssigkeit positives Potential gegenüber den Metallen besitzt. Umgekehrt wird das Potential eines Metalls nach unten abgetragen, wenn die Flüssigkeit negatives Potential gegenüber den Metallen annimmt. Auf diese Weise erreicht Haber den Anschluss an die Volta-Berzeliussche Vorstellung. Luther nimmt im Gegensatze zu Haber keine besondere Nulllinie an, sondern bezeichnet die Potentialdifferenzen

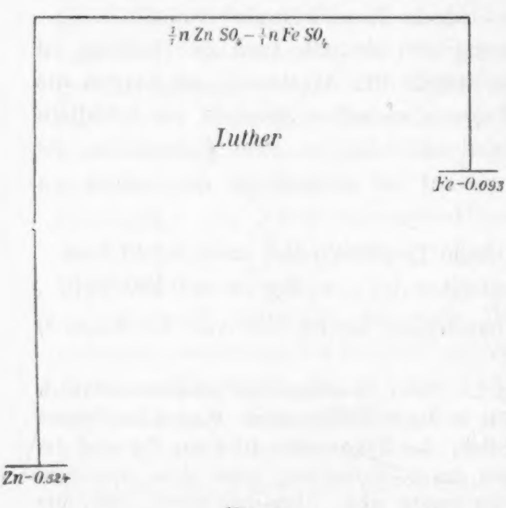


Fig. 1.

[1]) Vergl. Ostwald-Luther, loc. cit. S. 384.
[2]) Diese Zeitschr. 19, 529 (1896).
[3]) Grundriss der techn. Elektrochemie, S. 109.

der Metalle und Flüssigkeiten einfach durch den vertikalen Abstand, wobei das Potential des negativern Bestandteils einer Doppelschicht mehr unten steht. Bei dieser Art der Darstellung kann auch die Diffusionspotentialdifferenz dargestellt werden (siehe hierzu Figg. 1—4).

4. Plan der Untersuchung.

Zur Untersuchung gelangten nur Elektroden, die bereits als Bezugselektroden vorgeschlagen waren. Die Abweichungen, welche die E. K. einer derartigen Elektrode von dem ihr zukommenden Werte aufweist, lassen sich darstellen durch eine Gleichung:

$$\Delta\pi = f(a), b, c \ldots x, y \ldots),$$

wo $a, b, c \ldots$ bereits bekannte oder nach der Theorie zu erwartende, $x, y \ldots$ dagegen sogenannte zufällige Einflüsse sind. Die Prüfung auf

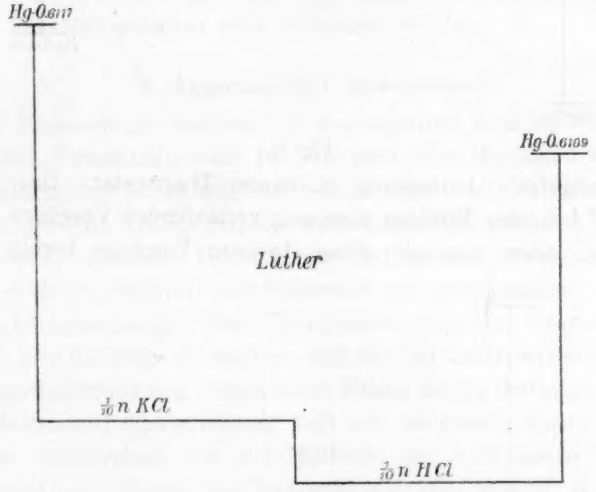


Fig. 2.

das Vorhandensein von unbekannten, d. h. zufälligen Einflüssen wurde vorgenommen durch Herstellung verschiedener Elektroden unter möglichst weitgehender Elimination der vorauszusehenden Einflüsse. Zeigten dann diese Elektroden trotzdem Abweichungen, so waren zufällige Einflüsse vorhanden, und die Elektroden konnten nicht als Bezugselektroden dienen, da zur Erforschung dieser Einflüsse keinerlei Anhaltspunkte vorlagen.

Von den zu erwartenden Einflüssen sind zu nennen: Reinheit und Konzentration der verwendeten Präparate, Alter, Belichtung, Temperatur, Erschütterungen. Dieselben lassen sich auf folgende Art eliminieren: Reinheit der erforderlichen Präparate durch Herstellung der

Elektroden aus einem einzigen Vorrate, so dass der Reinheitsgrad bei allen derselbe ist; Belichtung durch Umgebung mit einer für Licht undurchlässigen Hülle; Erschütterungen und Temperaturdifferenzen durch

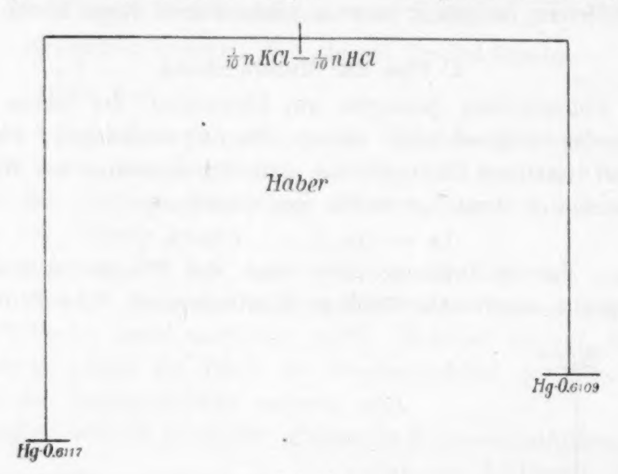


Fig. 3.

erschütterungsfreie Aufstellung in einem Thermostat. Das Alter der Elektrode, d. h. der Einfluss einsinnig verlaufender Vorgänge lässt sich eliminieren, indem man alle diese etwaigen Vorgänge bereits vor dem

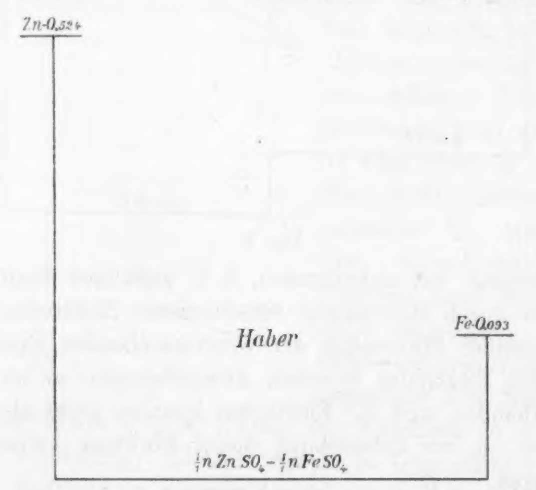


Fig. 4.

Zusammenstellen der Elektrode nach Möglichkeit ablaufen lässt, d. h. indem man alle in Berühung kommenden Stoffe (unter Schütteln) sich vorher ins Gleichgewicht setzen lässt. Ob trotz vorhergehenden Schüt-

teln der Präparate noch ein Einfluss des Alters der Elektroden vorhanden war, wurde dadurch erprobt, dass die Elektroden an verschiedenen Tagen hergestellt wurden.

Ausserdem ist unter die bekannten Fehlerquellen noch zu rechnen die Feuchtigkeit des Quecksilbers und des Depolarisators, die nach Richards[1]) die hauptsächlichste Fehlerquelle vorstellt. Deshalb wurden beide Stoffe vor der Füllung der Elektroden erst mit dem betreffenden Elektrolyten abgespült. Um die durch die Löslichkeit des Glases, sowie durch den Bleigehalt des Einschmelzglases etwa bedingten Fehler zu eliminieren, wurden die Elektrodengefässe vor ihrer Verwendung mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und ausgedämpft.

Da die Grössen a, b... lauter unabhängige Variable vorstellen, mussten bei der Prüfung einer einzelnen, z. B. des Einflusses a, alle übrigen konstant gehalten oder eliminiert werden.

5. Apparate und Messmethode.

Als Messmethode benutzte ich die bekannte Kompensationsmethode. Der mittels Nebenschluss auf 10 Ohm gebrachte Messdraht wurde durch Vorschaltung von je 45 Ohm zu beiden Seiten um das Zehnfache „verlängert“. Das als Nullinstrument verwendete Galvanometer von Deprez D'Arsonval gestattete bei dem im Stromkreise vorhandenen Widerstande, noch 0·1 Millivolt mit Sicherheit zu unterscheiden. Da die bisherigen Untersuchungen über Bezugselektroden eine Reproduzierbarkeit von nur etwa 0·3 Millivolt ergeben, und die bei der Berechnung der Diffusionspotentialdifferenzen vorhandenen Fehler diesen Betrag in den meisten Fällen bedeutend überschreiten, hielt ich die mittels dieser Vorrichtung erreichte Genauigkeit von 0·1 Millivolt für vollkommen hinreichend. Als Stromquelle diente ein Akkumulator von grosser Kapazität, der während der ganzen Zeit seiner Benutzung durch den verlängerten Messdraht geschlossen war, wodurch ich erzielte, dass er seine E. K. während der ganzen Beobachtungszeit ziemlich konstant beibehielt. Das zur Kompensation verwendete Westonelement wurde von Zeit zu Zeit mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Normalelement verglichen. Die Holzleisten, auf welchen die zur Verbindung der Leitungsdrähte dienenden Klemmschrauben befestigt waren, wurden behufs guter Isolation mit Paraffin getränkt.

Als Elektrodengefäss benutzte ich die beistehend abgebildete Form (siehe Fig. 5). Dieselbe bedingte infolge des langen Heberarmes einen

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 280 (1897).

sehr grossen Widerstand der Elektroden, ausserdem ist die Füllung ziemlich unbequem. Indessen gestattete diese Form eine bequeme Aufstellung im Thermostaten der am Heber befindliche Glashahn war nur während der Messung geöffnet. Die Elektroden wurden mittels der Heber derartig am Rande des Thermostaten befestigt, dass der eine Teil des Hebers sich ausserhalb desselben befand, so dass beliebige Elektroden miteinander bequem verbunden werden konnten. Die von Duane[1]) erforschten, elektrolytischen Thermokräfte konnten hier nicht auftreten, infolge der symmetrischen, durch die gleiche Konzentration der Elektrolyten bedingten Anordnung.

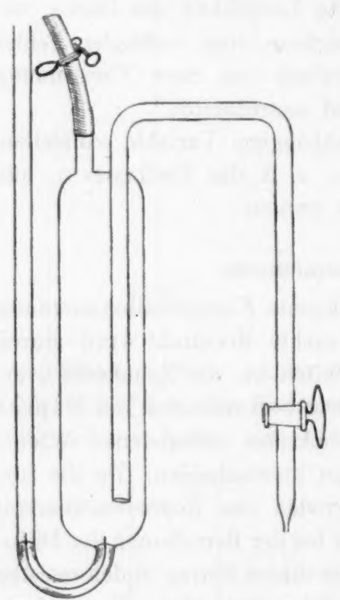


Fig. 5.

Alle Messungen wurden bei 18° vorgenommen.

6. Elektrode HgHgCl.$^{1}/_{1}$-norm. KCl.

Zuerst machte ich diese vielfach benutzte und mehrmals geprüfte Elektrode zum Gegenstande meiner Untersuchungen. Von Ostwald wurde dieselbe als Bezugselektrode vorgeschlagen, weil sie infolge mannigfacher Vorteile den bisher angewandten Elektroden bedeutend überlegen war. Das Quecksilber ist wegen leichter Reinigung und homogener Oberfläche allen andern Metallen vorzuziehen. Chlorkalium lässt sich ebenfalls leicht reinigen und ist infolge der beinahe gleichen Wanderungsgeschwindigkeit seiner Ionen als Elektrolyt in vielen Fällen sehr geeignet. Das Kalomel hatte sich schon bei dem Helmholtzschen Elemente als Depolarisator sehr gut bewährt.

Ausserdem sprachen die im hiesigen Institute mit dieser Elektrode gemachten Erfahrungen dafür, dass sie bei zweckmässiger Herstellung eine gute Bezugselektrode vorstellt.

Coggeshal[2]) fand bei seinen Untersuchungen, dass sich die Normalkalomelelektrode bis auf 0·6 Millivolt reproduzieren lässt und ihre konstante E. K. nach 24—30 Stunden annimmt. Diese lange Einstellungszeit rührt wahrscheinlich daher, dass er bei der Füllung der Elektroden

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 280 (1897). [2]) Loc. cit.

nicht für Sättigung der Lösung gesorgt hatte. Deshalb bekam er auch Abweichungen bis zu $1^1/_2$ Millivolt, wenn er die Elektroden nicht mit Sand füllte, und darauf beruht wohl auch die Empfindlichkeit gegen Erschütterungen. Durch Füllung der Elektroden mit Sand wurde natürlich die Konvektion der verschieden konzentrierten Lösungsschichten verhindert oder wenigstens stark verzögert, wobei die direkt über dem Kalomel befindliche Lösung immer mit diesem Stoffe gesättigt war. Desgleichen wurde durch diese Vorkehrung die Beweglichkeit des Quecksilbers verringert und damit auch die Empfindlichkeit gegen Erschütterungen.

Richards[1]) sorgte ebenfalls nicht für vorherige Sättigung seiner Lösung und kam deshalb zu der Annahme, dass das Gleichgewicht der schon erwähnten Reaktion: $2HgCl = Hg + HgCl_2$ erst nach sehr langer Zeit erreicht werde.

Es ist klar, dass alle langsam verlaufenden Vorgänge physikalischer oder chemischer Natur eine Inkonstanz der Elektrode bedingen. Bei dieser Voraussetzung liegt nun der Gedanke nahe, das Gleichgewicht in der Lösung schon vor der Füllung der Elektroden herzustellen. Schon Negbaur[2]) hatte deshalb die Chlorkaliumlösung zuerst mit Kalomel und Quecksilber verrieben. Da derselbe aber diese Massregel nicht besonders hervorhob, ist es wohl erklärlich, dass dieselbe bisher unbeachtet blieb.

Im hiesigen Laboratorium wurde die Chlorkaliumlösung nach einem Vorschlage von Luther stets mit etwas Quecksilber und Kalomel geschüttelt, welches Verfahren ich mit A bezeichnen will. Luther ging dabei von dem Gedanken aus, dass sich durch das beim Schütteln erfolgte innige Vermischen der Stoffe das Gleichgewicht rascher einstellen müsse und deshalb die Elektroden voraussichtlich konstanter sein würden, als bei der Herstellung nach dem gewöhnlichen Verfahren.

Ich stellte nun mehrere Elektroden nach dem Verfahren A her. Das Chlorkalium wurde für alle Elektroden aus dem gleichen Vorrat an Normallösung entnommen, das Quecksilber vor dem Füllen der Elektroden mit der Chlorkaliumlösung abgespült, ebenso das vorher getrocknete Elektrodengefäss, da nach Richard[3]) die etwa anhaftenden Spuren von Feuchtigkeit eine der hervorragendsten Fehlerquellen bedeuten. Das Kalomel reinigte ich durch Auswaschen mit $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung und brachte es feucht in die Elektrodengefässe.

Die so hergestellten Elektroden ergaben folgende Werte:

---

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 189 (1897).

[2]) Wied. Ann. **44**, 737 (1891).

[3]) Diese Zeitschr. **24**, 189 (1897).

Tag	Elektrode 1 gegen 2	1 gegen 3	1 gegen 4
1.	0·0 Millivolt	0·0 Millivolt	0·0 Millivolt
2.	0·0	+ 0·1	+ 0·1
3.	0·0	+ 0·1	0·0
4.	0·0	+ 0·1	0·0

Die Vorzeichen beziehen sich hier, wie bei den folgenden Tabellen auf die gegen die Elektrode 1 geschalteten Elektroden. Direkt nach der Herstellung zeigten die Elektroden Abweichungen bis zu 1·5 Millivolt und nahmen nach 5—6 Stunden ihren konstanten Wert an[1]). Es erwies sich also diese Herstellung als durchaus zweckmässig.

Ehe ich nun weiter ging, wurden die nach dem Verfahren *A* hergestellten Elektroden auf den Einfluss des Lichtes hin untersucht, trotzdem Coggeshal[2]) schon konstatiert hatte, dass ein solcher nicht vorhanden sei. Da dessen Genauigkeit nur bis 0·6 Millivolt ging, so war es leicht möglich, dass bei kleinerer Fehlergrenze doch ein Einfluss zu bemerken wäre.

Die Elektroden 1—3 wurden durch Papphülsen vor Belichtung geschützt, während zur Füllung der Elektroden 4—6 Kalomel verwendet wurde, das mehrere Tage hindurch dem Sonnenlichte ausgesetzt worden war. Auch wurden die letztern Elektroden nicht vor Belichtung geschützt. Dabei erhielt ich folgende Werte:

	Elektroden:				
Tag	1 gegen 2	1 gegen 3	1 gegen 4	1 gegen 5	1 gegen 6
1.	0·0 Millivolt	+ 0·1 Millivolt	0·0 Millivolt	+ 0·1 Millivolt	0·0 Millivolt
2.	0·0	0·0	0·0	+ 0·1	+ 0·1
3.	0·0	0·0	0·0	+ 0·1	+ 0·1
4.	0·0	+ 0·1	0·0	0·0	0·0

Es ist also auch bis zu einer Grenze von 0·1 Millivolt kein Einfluss des Lichtes zu beobachten.

Da durch das Verfahren *A*, trotz der noch vorhandenen Empfindlichkeit gegen Erschütterungen, schon ein bedeutender Fortschritt gegen die übliche Herstellungsweise erreicht war, lag der Gedanke nahe, auf dem beschrittenen Wege noch weiter zu gehen. Die folgenden Elektroden stellte ich nach dem Verfahren *B* her, indem ich die gesamten zur Füllung der Elektroden erforderlichen Stoffe erst ca. ½ Minute zusammenschüttelte. Dabei vereinigte sich das Quecksilber in sehr fein verteiltem Zustande mit Kalomel zu einer Paste, in welcher es auch nach langer Zeit seine Verteilung unverändert beibehielt, da durch das

[1]) Die Zahlen 0·0 sollen bedeuten, dass die Abweichungen unterhalb 0·1 Millivolt liegen. [2]) Loc. cit.

dazwischen gelagerte Kalomel die Vereinigung der einzelnen Quecksilberkügelchen verhindert wurde. Das Kalomel wurde durch drei- bis viermaliges Dekantieren mit der *KCl*-Lösung gereinigt. Bei einigen Elektroden füllte ich die Paste direkt ein, während bei den Elektroden 5 und 6 unter die Paste etwas Quecksilber gefüllt wurde zur Erzielung eines bessern Kontaktes.

Die Elektroden wurden an verschiedenen Tagen hergestellt, da bei gleichzeitig hergestellten Elektroden eine durch etwaige zeitliche Reaktionen, die parallel nebeneinander verlaufen, hervorgebrachte Inkonstanz nicht zu beobachten war. Aus dem gleichen Grunde wurde bei den zu verschiedenen Zeiten hergestellten Elektroden nicht derselbe Vorrat von geschüttelten Stoffen verwendet, sondern die Präparate wurden kurz vor ihrer Verwendung zusammen geschüttelt, da ja andernfalls im Schüttelgefäss die gleiche zeitliche Reaktion ablaufen konnte, wie in den Elektroden, und somit die Herstellung zu verschiedenen Zeiten zwecklos geworden wäre.

Die folgende Tabelle gibt nun die Werte für die dabei gemachten Beobachtungen an:

	Elektroden				
Tag	1 gegen 2	1 gegen 3	1 gegen 4	1 gegen 5	1 gegen 6
12. März	0·0 Millivolt	0·0 Millivolt			
13. „	0·0	0·0			
14. „	0·0	0·0			
15. „	0·0	0·0			
17. „	0·0	0·0	0·0 Millivolt		
18. „	0·0	— 0·1	0·0		
19. „	0·0	— 0·1	0·0		
20. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1 Millivolt	0·0 Millivolt
21. ,	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
22. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
24. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
25. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0	0·0
26. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0	0·0
27. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0	0·0
29. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0	0·0
1. April	0·0	— 0·1	0·0	0·0	0·0
2. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
3. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
4. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
5. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
7. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
8. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
11. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0
25. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0	0·0
30. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0	0·0

Wie zu erwarten war, stellten sich die Elektroden rascher ein, und zwar zeigten sie ihr konstantes Potential sofort nach der Herstellung. Ausserdem erwiesen sie sich gegen Erschütterungen als unempfindlich. Die letztere Eigenschaft rührt daher, dass das Quecksilber infolge der Pastenbildung seine Beweglichkeit eingebüsst hat und infolge der feinen Verteilung dem Depolarisator eine grosse Oberfläche darbietet. Wie ferner aus der Tabelle zu ersehen ist, zeigen die Elektroden mit Quecksilber gegen jene, die nur mit Paste gefüllt sind, keinen Unterschied, also muss in den ersten vier Elektroden das Platin gegen den Elektrolyt den gleichen Potentialunterschied aufweisen, wie das Quecksilber in den Elektroden 5 und 6. Es folgt dies auch aus dem zweiten Hauptsatze der Wärmelehre: Was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, muss auf alle Arten im Gleichgewicht sein.

Die Tatsache, dass die nach Verfahren *A* hergestellten Elektroden nach sechs Stunden, die nach Verfahren *B* erzeugten sofort ihren konstanten Wert annehmen, macht die Annahme von Richards, dass sich in den Normalelektroden infolge der Reaktion:

$$2\,HgCl = HgCl_2 + Hg$$

das Gleichgewicht erst nach langer Zeit einstelle, vollkommen hinfällig. Ich hielt den Versuch, den Gleichgewichtszustand auch von der andern Seite her zu erreichen, trotzdem nicht für überflüssig. Zu diesem Zwecke schüttelte ich die verwendeten Präparate vor der Füllung der Elektroden mit etwas Sublimat und verglich die so hergestellten Elektroden mit den vorigen Elektroden.

	Potentialdifferenz	
Elektrode 1 gegen 2	0·0 Millivolt	
„ 1 gegen 3	+ 0·1	
„ 1 gegen 4	0·0	4 und 5 mit $HgCl_2$ geschüttelt.
„ 1 gegen 5	0·0	

Damit ist der Beweis geliefert, dass wir es mit einem sehr rasch sich einstellenden Gleichgewichte zu tun haben.

Sehr überraschend ist bei den nach Verfahren *B* hergestellten Elektroden die gute Übereinstimmung sowohl, wie die Konstanz. Nach den theoretischen Forschungen von Gibbs und Ostwald, sowie nach den experimentellen Untersuchungen von Des Coudres, Ostwald und Hulett, kommt den Stoffen im Zustande feiner Verteilung eine grössere Löslichkeit zu, und gehen dieselben allmählich in die grobkörnige Form über. Da nun nach Verfahren *B* das Quecksilber im Zustande sehr feiner Verteilung sich befindet, und auch das Kalomel durch Schütteln feiner verteilt wird, war eigentlich zu erwarten, dass die Elektroden

infolge des verschiedenen Verteilungsgrades von Quecksilber und Kalomel weder gute Übereinstimmung zeigten, noch einen konstanten Wert beibehielten, indem die feinere Form sich allmählich in die gröbere verwandelte. Es war also meine nächste Aufgabe, diese Angelegenheit näher zu untersuchen.

Nach der Theorie müssen Elektroden mit fein verteiltem Quecksilber gegen solche mit nicht geschütteltem, das ich kurz mit „grob" bezeichnen will, negativ erscheinen, indem das Quecksilber durch die feine Verteilung löslicher, also scheinbar unedler wird. Dagegen müssen Elektroden mit fein verteiltem Kalomel positiv gegen solche mit grobkörnigem erscheinen. Es kam also nur darauf an, die mit Stoffen von extremen Verteilungsgraden fein, grob hergestellten Elektroden miteinander zu vergleichen.

Zuerst wurden Elektroden, die nach Verfahren *A* hergestellt waren, mit den nach Verfahren *B* hergestellten verglichen, wobei also das Schema gilt:

	Quecksilber	Kalomel	gegen	Quecksilber	Kalomel
I.	fein	?	„	grob	grob
	Verfahren B.			Verfahren A.	

Dabei erhielt ich folgende Werte:

	Elektroden:	E. K.
Verfahren B	1 gegen 2	+ 0·1 Millivolt
	1 gegen 3	+ 0·1 „
Verfahren B gegen A	1 gegen 4	+ 0·4 Millivolt
	1 gegen 5	+ 0·3 „
	1 gegen 6	+ 0·4 „

Die nach Verfahren *B* hergestellten Elektroden erscheinen also im Mittel um 0·37 Millivolt negativer als die nach Verfahren *A* hergestellten. Da diese Differenz sowohl von der feinern Verteilung des Quecksilbers allein, als auch von der feinern Verteilung beider Stoffe herrühren konnte, so war die Frage noch offen, welchen Verteilungsgrad das Kalomel dabei besitzt.

Bevor ich nun die Untersuchung in dieser Richtung fortführte, hielt ich es für notwendig, meine Messmethode auf eine grössere Genauigkeit zu bringen. Am einfachsten liess sich dies erreichen durch Verringerung des Widerstandes in den Elektroden. Ich wählte deshalb als Elektrodengefässe solche von der Form des *H*-Elements, wobei das kurze, horizontale Verbindungsrohr durch einen Glashahn verschliessbar war, die Genauigkeit der Messungen wurde wegen des verringerten Widerstandes um den ca. fünffachen Betrag gesteigert.

Zuerst erprobte ich nun, bis zu welchem Grade sich die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Elektroden reproduzieren lassen, wobei ich folgende Werte erhielt:

	Elektroden:	E. K.
Verfahren A	1 mit 2	0·02 Millivolt
	3 mit 4	0·02 „
	5 mit 6	0·06 „
Verfahren B	7 mit 8	0·01 „
	9 mit 10	0·06 „

Wir sehen also hieraus, dass sich die nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Elektroden im Durchschnitt bis auf 0·05 Millivolt reproduzieren lassen.

Nun ging ich dazu über, den Einfluss der Korngrösse des Kalomels auf die E. K. der Elektroden zu prüfen. Aus salpetersaurer Lösung von Merkurinitrat lässt sich das Kalomel sehr gut umkristallisieren. Indem ich die heisse Lösung im Weinhold-Dewarschen Gefässe erkalten liess, erhielt ich das Kalomel in groben Kristallen. Die feinern Teilchen wurden durch Schlämmen entfernt. Mittels der so erhaltenen Körner wurde die $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung bei Gegenwart von Quecksilber durch vorsichtiges Schütteln (damit nicht beim Reiben der Kalomelkristalle aneinander fein verteiltes Kalomel entstehen konnte) gesättigt. Die damit hergestellten Elektroden setzte ich mit den nach Verfahren *B* erhaltenen zu Elementen zusammen, also nach dem Schema:

	Quecksilber	Kalomel	gegen	Quecksilber	Kalomel
II.	fein	?	„	grob	grob
	Verfahren B.				

	E. K.
Elektrode 1 gegen Elektrode 2	= + 0·38 Millivolt
„ 3 „ „ 4	= + 0·28 „
„ 5 „ „ 6	= + 0·26 „

Die Elektroden 2, 4, 6 mit grobkörnigem Kalomel erscheinen also im Mittel um 0·31 Millivolt positiver, als die nach Verfahren *B* hergestellten. Dieser Betrag stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem bei Vergleich des Verfahrens *A* gegen Verfahren *B* erhaltenen Mittelwerte überein. Daraus ergibt sich, dass bei den nach Verfahren *B* hergestellten Elektroden das Kalomel als grobkörnig betrachtet werden kann, so dass von dieser Seite aus kein Grund für die Inkonstanz der Elektrode vorliegt. Die Konstanz der Elektrode trotz der feinen Verteilung des Quecksilbers erscheint erklärlich, wenn man bedenkt, dass durch Kalomel die Vereinigung der freien Teilchen zu grössern Partien verhindert wird.

Der Unterschied, den die nach Verfahren *A* hergestellten Elektroden gegen die nach Verfahren *B* hergestellten aufweisen, rührt also nur vom Quecksilber her, während Kalomel gar keinen Einfluss ausübt, oder derselbe durch irgend welchen Umstand eliminiert wird.

Um nun diese letztere Frage zu entscheiden, stellte ich Elektroden mit feinkörnigem Kalomel her, die mit den nach Verfahren *B* erzeugten Elektroden verglichen wurden. Durch Verreiben des groben Kalomels, Schütteln mit $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung, die schon mit grobkörnigem Kalomel gesättigt war, Dekantieren nach fünf Minuten langem Stehen, darauf folgendes Schütteln der so erhaltenen trüben Lösung mit etwas Quecksilber erhielt ich eine mit feinem Kalomel gesättigte Lösung. Diese wurde zur Füllung von Elektroden verwendet, die mit den nach Verfahren *B* erhaltenen zu Elementen zusammengesetzt wurden, also nach dem Schema:

	Quecksilber	Kalomel mit	Quecksilber	Kalomel
III.	fein	grob	grob	fein
	Verfahren B.			

Dabei erhielt ich folgende Werte:

		E. K.
Element $\pi(1) - \pi(2)$	1. Tag	= — 2·46 Millivolt
"	2. "	= — 2·42 "
"	3. "	= — 2·42 "
"	4. "	= — 2·44 "
"	5. "	= — 2·48 "
"	6. "	= — 2·48 "
Element $\pi(3) - \pi(4)$	1. "	= — 3·10 "
"	2. "	= — 3·06 "
"	3. "	= — 3·06 "
"	4. "	= — 3·04 "
"	5. "	= — 3·06 "
"	6. "	= — 3·06 "
Element $\pi(5) - \varphi(6)$	1. "	= — 3·06 "
"	2. "	= — 3·06 "
"	3. "	= — 3·02 "
"	4. "	= — 3·04 "
"	5. "	= — 3·02 "
"	6. "	= — 3·04 "

Die Elektroden 2, 4 und 6 mit feinem Kalomel erscheinen positiv gegen die nach Verfahren *B* hergestellten, und zwar im Mittel um 0·00287 Volt. Sie behielten ihre E. K. während der Zeit von 6 Tagen. Am sechsten Tage brachte ich in die Elektroden mit feinem Kalomel einige grössere Kalomelkristalle. Nach 4—6 Stunden zeigten die Elemente folgende E. K.:

	E. K.
Element 1 mit 2	= — 0·34 Millivolt
„ 3 mit 4	= — 0·30 „
„ 5 mit 6	= — 0·26 „

also im Mittel 0·30 Millivolt, welcher Wert nach Vorzeichen und Grössenordnung mit dem nach Schema II. erhaltenen übereinstimmt. Das feine Kalomel hatte sich also durch Zusatz des grobkörnigen in einigen Sekunden in letzteres umgewandelt, während es bei Ausschluss der grobkörnigen Modifikation auch nach sechs Tagen noch unverändert war. Durch das Schlämmen und Absitzen lassen war also eine sehr gleichmässige Korngrösse erzielt worden.

Mit Hilfe der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Zahlenwerte ist es möglich, die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Verteilung zu berechnen.

Wir haben:

(—)				(+)	
Quecksilber fein	Kalomel grob	⌒	Kalomel fein	Quecksilber grob	= — 0·00287 Volt
(—)				(+)	
Quecksilber fein	Kalomel grob	⌒	Kalomel grob	Quecksilber grob	= — 0·00037 Volt

Hieraus finden wir:

(—)				(+)	
Quecksilber grob	Kalomel grob	⌒	Kalomel fein	Quecksilber grob	= — 0·0025 Volt.

D. h. im kurzgeschlossenen Element würde das feine Kalomel verschwinden, dass grobe entstehen, wie es die Theorie verlangt.

Für das Konzentrationsverhältnis der einwertigen Merkuroionen erhält man in beiden gesättigten Lösungen etwa 1·1 zu 1, d. h. unter der Annahme, dass *HgCl* vollkommen in $Hg^{\cdot}$ und Cl' dissoziiert ist, erhält man eine Löslichkeitszunahme von ca. 10% für das feinverteilte Kalomel. Auch auf chemischem Wege konnte ich eine grössere Löslichkeit des feinen Kalomels gegenüber dem groben konstatieren.

Nachdem ich so die durch Alter, Licht und Korngrösse bedingten etwaigen Abweichungen studiert hatte, konnte ich dazu übergehen, den Einfluss der Reinheit der verwendeten Präparate zu prüfen.

1. Quecksilber. Von der grossen Anzahl der für Quecksilber gebräuchlichen Reinigungsmethoden wendete ich zwei von Hulett[1]) untersuchte Verfahren an: die Destillation unter vermindertem Drucke bei gleichzeitigem Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd, sowie

[1]) Diese Zetschr. 33, 611 (1900).

das Schütteln mit einer verdünnten, salpetersauren Lösung von Merkuronitrat. Gewöhnliches, käufliches Quecksilber wurde mit Zink und Kupfer verunreinigt und der ganze Vorrat in zwei Portionen geteilt. Der eine Teil wurde mehrmals destilliert, die zweite Probe im Scheidetrichter mit einer Lösung von Merkuronitrat in Salpetersäure ($^1/_{10}$-norm.) zehn Minuten lang geschüttelt. Ein Teil des Quecksilbers von der so gereinigten, zweiten Portion wurde nochmals auf die gleiche Art behandelt und schliesslich destilliert.

	E. K.	Reinigung	
Elektrode 1 gegen 2	0·0 Millivolt	einmal destilliert	Erste Portion
1 „ 3	0·0 „		
1 „ 4	+ 0·1 „	zweimal destilliert	
1 „ 5	+ 0·1 „		
1 „ 6	− 0·1 „	einmal mit $HgNO_3$ geschüttelt	Zweite „
1 „ 7	+ 0·1 „		
1 „ 8	0·0 „	zweimal mit $HgNO_3$ geschüttelt	
1 „ 9	0·0 „		
1 „ 10	0·0 „	zweimal mit $HgNO_3$ geschüttelt u. destill.	
1 „ 11	+ 0·1 „		

Wie hieraus ersichtlich ist, genügt zweimaliges Ausschütteln mit einer verdünnten, salpetersauren Lösung von Merkuronitrat zur Herstellung übereinstimmender Elektroden.

2. Chlorkalium. Zur Untersuchung gelangten verschiedene Präparate, die sowohl direkt, nachdem sie einige Stunden auf 150° erhitzt worden waren, als nach der Reinigung durch Fällung mittels Alkohol aus wässeriger Lösung zur Herstellung von Normallösungen dienten. Die Salze wurden auf 0·3% genau abgewogen, damit der durch Wägungsfehler verursachte Konzentrationsunterschied keine Abweichungen der E.K. über 0·1 Millivolt bedingen konnte.

Elektrode	Potentialdifferenz	Präparat
1 gegen 2	0·0 Millivolt	„KCl Kahlbaum“
1 „ 3	0·0 „	
1 „ 4	+ 0·1 „	
1 „ 5	+ 1·2 „	unbekannter Herkunft
1 „ 6	+ 1·2 „	
1 „ 7	+ 0·2 „	einmal umkristallisiert
1 „ 8	+ 0·2 „	
1 „ 9	+ 0·3 „	zweimal umkristallisiert
1 „ 10	+ 0·2 „	
1 „ 11	+ 1·5 „	Kahlbaum II
1 „ 12	+ 1·5 „	
1 „ 13	+ 0·2 „	einmal umkristallisiert
1 „ 14	+ 0·2 „	

Elektrode	Potentialdifferenz	Präparat
1 „ 15	+ 0·4 „	Merck *puriss.*
1 „ 16	+ 0·4 „	
1 „ 17	+ 0·1 „	einmal umkristallisiert.
1 „ 18	+ 0·1 „	

Die obige Tabelle zeigt, dass durch Verunreinigungen des Chlorkaliums ziemliche Abweichungen in den E. K. der Elektroden auftreten können. Wenn man also nicht das Präparat „Kahlbaum" verwendet, das für gewöhnliche Zwecke sich doch als zu kostspielig erweisen wird, so ist es notwendig, das Chlorkalium erst auf die oben beschriebene Art zu reinigen.

3. Kalomel. Bei meinen Versuchen verwendete ich Kalomel von Kahlbaum. Wie schon erwähnt, reinigte ich dasselbe durch mehrmaliges Dekantieren mit $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung. Ich untersuchte nun, wie oft diese Dekantation zur Erzielung übereinstimmender Elektroden vorgenommen werden muss. Zu diesem Zwecke verwendete ich nach jeder Dekantation einen Teil des Kalomels zur Füllung von Elektroden.

Elektrode	E. K.	Reinigungsgrad
1 gegen 2	+ 0·1	einmal dekantiert
1 „ 3	0·0	
1 „ 4	+ 0·1	zweimal dekantiert
1 „ 5	+ 0·1	
1 „ 6	0·0	
1 „ 7	0·0	dreimal dekantiert.
1 „ 8	0·0	
1 „ 9	0·0	

Bei diesem Präparat genügte demnach einmaliges Dekantieren. Nun verglich ich die Elektrode 1 gegen solche, zu deren Herstellung Kalomel verwendet worden war, das ich aus salpetersaurer Lösung von Merkuronitrat durch Fällung mittels Chlorkalium erhalten hatte.

Elektroden	E. K.
1 gegen 10	+ 0·1 Millivolt
1 „ 11	+ 0·1 „
1 „ 12	+ 0·1 „

Die Abweichungen liegen also innerhalb der Versuchsfehler.

7. Elektrode HgHgCl $^1/_{10}$-norm. KCl.

Die Untersuchung dieser Elektrode wurde nach ähnlichen Gesichtspunkten vorgenommen, wie diejenige der Elektrode *HgHgCl* $^1/_1$-n. *KCl*, auch wurde die Herstellung auf die gleiche Art bewerkstelligt (nach Verfahren *B*).

Um die Konstanz der Elektroden zu prüfen, stellte ich fünf Elektroden her und verglich sie längere Zeit hindurch miteinander.

Tag	Elektrode 1 gegen 2	1 gegen 3	1 gegen 4	1 gegen 5
9. Mai	— 0·1			— 0·7 Millivolt
10. „	— 0·1			— 0·6 „
11. „	— 0·1	— 0·1		— 0·6 „
13. „	0·0	— 0·1		— 0·3 „
14. „	0·0	— 0·1		— 0·1 „
15. „	0·0	— 0·1	0·0	— 0·1 „
16. „	0·0	— 0·2	— 0·1	+ 0·1 „
17. „	0·0	— 0·1	0·0	+ 0·1 „
18. „	0·0	— 0·1	0·0	+ 0·1 „
20. „	0·0	— 0·1	— 0·1	+ 0·1 „
21. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0 „
22. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0 „
23. „	0·1	— 0·1	0·0	0·0 „
24. „	0·1	— 0·1	0·0	+ 0·1 „
25. „	0·0	— 0·1	0·0	0·0 „
29. „	0·0	— 0·1	0·0	+ 0·3 „

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, zeigen die Elektroden 1, 2, 3 und 4, die aus Kahlbaumschem Kalomel hergestellt wurden, genügende Konstanz. Die Elektrode 5, zu deren Herstellung geschmolzenes Kalomel von Merck verwendet worden war, weist einen ziemlich bedeutenden Gangunterschied auf. Wir werden später sehen, dass sich das Präparat für diesen Zweck nicht eignet.

Zur Untersuchung des Einflusses der Verunreinigungen von Kaliumchlorid dienten mir dieselben Präparate wie bei der vorigen Elektrode. Die Resultate sind den dort erhaltenen ganz ähnlich.

Elektroden	Potentialdifferenz	Präparat
1 gegen 2	+ 0·2	„KCl Kahlbaum“
1 „ 3	0·0	
1 „ 4	+ 1·5	Kahlbaum II
1 „ 5	+ 1·5	
1 „ 6	+ 0·1	einmal umkristallisiert.
1 „ 7	+ 0·2	

Es genügt also auch bei der Elektrode mit $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung einmaliges Umkristallisieren des Chlorkaliums, um den erforderlichen Reinheitsgrad zu erhalten.

Das Quecksilber wurde ebenfalls genau so behandelt, wie bei der Normalelektrode, und es gilt nach der folgenden Tabelle das dort Gesagte auch hier.

Elektroden	E. K.	Reinigung
1 gegen 2	— 0·1	einmal mit $HgNO_3$ geschüttelt
1 „ 3	— 0·1	

Elektroden	E. K.	Reinigung	
1 „ 4	— 0·2	zweimal mit $HgNO_3$ geschüttelt und destilliert	
1 „ 5	— 0·1		
1 „ 6	— 0·1		
1 „ 7	0·0		
1 „ 8	— 0·2	einmal destilliert	Zweite Portion.
1 „ 9	0·0		
1 „ 10	0·0	zweimal destilliert	
1 „ 11	0·0		

Bei der Untersuchung des Kalomels benutzte ich eine grössere Anzahl von Präparaten. Zwei derselben stellte ich selbst dar, das eine durch Fällung einer Lösung von Merkuronitrat mit Kaliumchlorid, das andere durch Einleiten von Schwefeldioxyd bei 80° in eine stark verdünnte Lösung von Sublimat.

Elektrode	E. K.	Präparat
1 gegen 2	+ 0·2	Kahlbaum
1 „ 3	0·0	
1 „ 4	0·0	
1 „ 5	+ 0·7	Merck, geschmolzenes Kalomel
1 „ 6	+ 0·5	
1 „ 7	+ 0·4	
1 „ 8	+ 0·2	
1 „ 9	+ 2·5	dasselbe sublimiert
1 „ 10	+ 0·2	
1 „ 11	+ 0·3	
1 „ 12	0·0	
1 „ 13	0·0	
1 „ 14	+ 0·7	Merck, *via humid. parat.*
1 „ 15	— 0·1	
1 „ 16	— 0·1	
1 „ 17	— 0·1	
1 „ 18	— 0·1	Merck, *per vaporem*
1 „ 19	+ 0·1	
1 „ 20	+ 0·1	
1 „ 21	— 0·1	aus $HgNO_3$ mittels KCl
1 „ 22	— 0·1	
1 „ 23	— 0·1	
1 „ 24	0·0	aus $HgCl_2$ mittels SO_2.
1 „ 25	0·0	

Die Untersuchung wurde in der Weise vorgenommen, dass jedes Präparat erst direkt und dann nach jedesmaligem Dekantieren benutzt wurde. Die Zahlen der obigen Tabelle beziehen sich auf die gleiche Folge, so dass immer die erste Zahl sich auf die Elektrode bezieht, deren Kalomel ohne vorherige Dekantation verwendet worden war. Wie

die Tabelle zeigt, genügt im allgemeinen einmaliges Dekantieren zur Erzielung übereinstimmender Elektroden. Nur das geschmolzene Kalomel von Merck machte eine Ausnahme, indem dasselbe auch nach mehrmaligem Dekantieren nicht den erforderlichen Reinheitsgrad besass.

Auch bei dieser Elektrode suchte ich das Gleichgewicht von beiden Seiten her zu erreichen, also durch Zusatz von Sublimat. Zu diesem Zwecke schüttelte ich die $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung mit Quecksilber, Kalomel und einigen Sublimatkristallen zehn Minuten lang kräftig. Bei der Schaltung gegen die Elektrode 1, zeigte sich die damit bereitete Elektrode um 0·2 Millivolt positiver, also war der Gleichgewichtszustand praktisch schon erreicht.

Es hat sich also ergeben, dass die $^1/_{10}$-norm. Elektrode in ihrem Verhalten der Normalelektrode sehr ähnlich ist. Die Reproduzierbarkeit war etwas schlechter, nämlich im Mittel 0·2 Millivolt. Doch ist dieser Betrag praktisch ganz unbedeutend, da die Berechnung der Diffusionspotentiale mit viel gröbern Fehlern behaftet ist.

8. Elektrode $^1/_1$-norm. $HClHgClHg$.

In manchen Fällen ist es notwendig, Elektroden mit sauren Elektrolyten anzuwenden, weshalb ich im folgenden mehrere derselben auf ihre Brauchbarkeit untersuchte. Wegen der Ähnlichkeit ihrer Zusammensetzung mit der Elektrode $HgHgCl$ $^1/_1$-norm. KCl untersuchte ich zuerst die Elektrode mit $^1/_1$-norm. Salzsäure. Die Elektroden wurden nach Verfahren *B* hergestellt, indem ich an Stelle von Chlorkalium Salzsäure verwendete.

Die Prüfung der Konstanz ergab dasselbe Resultat, wie es bei den andern Elektroden erhalten worden war. Ich benutzte sechs Elektroden zum Vergleiche, die drei Wochen hindurch beobachtet wurden. Die folgende Tabelle ergibt die dabei erhaltenen Zahlenwerte:

Tag	Elektroden: 1 gegen 2	1 gegen 3	1 gegen 4	1 gegen 5	1 gegen 6
15. Mai	0·0 Millivolt	+ 0·1 Millivolt			
16. „	0·0	0·0			
17. „	0·0	+ 0·1	0·0 Millivolt	+ 0·1 Millivolt	
26. „	0·0	+ 0·1	+ 0·1	+ 0·1	
27. „	+ 0·1	+ 0·1	+ 0·1	+ 0·1	
28. „	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0	
29. „	— 0·1	0·0	— 0·1	0·0	+ 0·1 Millivolt
30. „	— 0·1	0·0	— 0·1	+ 0·1	+ 0·1
31. „	0·0	0·0	— 0·1	0·0	+ 0·1
2. Juni	— 0·1	0·0	— 0·1	+ 0·1	+ 0·1
3. „	0·0	0·0	— 0·1	+ 0·1	+ 0·1
5. „	0·0	0·0	— 0·1	0·0	+ 0·1

Die Salzsäure wurde auf Normal eingestellt durch Titration mittels Barytwassers. Der Titer der Barytlösung war mit Kaliumtetroxalat zu 0·5091 bestimmt worden. Bei Verwendung von 25 ccm Salzsäure zu jeder Titration war es also leicht möglich, den durch Konzentrationsunterschiede bedingten Fehler der Elektrode innerhalb der Fehlergrenze von 0·1 Millivolt zu halten.

Zur Untersuchung der Salzsäure verwendete ich sowohl solche von Kahlbaum, als auch zwei selbsthergestellte Präparate (*a* und *b*) aus Chlorkalium (*Merck puriss.*) und Schwefelsäure.

Elektrode	E. K.	Salzsäure
1 gegen 2	+ 0·1 Millivolt	Kahlbaum
1 „ 3	0·0 „	
1 „ 4	+ 0·1 „	Lösung *a*
1 „ 5	+ 0·1 „	
1 „ 6	+ 0·1 „	Lösung *b*
1 „ 7	+ 0·1 „	
1 „ 8	+ 0·1 „	

Die Elektroden zeigen demnach genügende Konstanz und Übereinstimmung und können gegebenen Falles sehr gut als Bezugselektroden verwendet werden.

9. Elektrode $^1/_{10}$-norm. HClHgClHg.

Die Erfahrungen, die ich mit dieser Elektrode machte, waren weniger erfreulich, als bei den vorigen Elektroden.

Vier Elektroden, die zu gleicher Zeit und aus gleichem Material (Salzsäure von Kahlbaum) hergestellt wurden, änderten ihre Potentialdifferenz in kurzer Frist verhältnismässig bedeutend, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Tag	Elektrode 1 gegen 2	1 gegen 3	1 gegen 4
26. Mai	— 0·5 Millivolt	— 0·4 Millivolt	+ 0·1 Millivolt
27. „	— 0·3	— 0·5	0·0
28. „	— 0·3	— 1·0	0·0
29. „	— 0·1	— 1·5	— 0·1
30. „	— 0·2	— 0·4	— 0·1
31. „	— 0·2	— 0·4	— 0·1
2. Juni	— 0·2	— 0·7	— 0·1
3. „	+ 0·3	— 0·8	— 0·3
4. „	0·0	— 0·6	— 0·1
5. „	+ 0·3	— 0·9	— 0·1

Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, verdünnte ich die im vorigen Kapitel erwähnten Normallösungen *a* und *b* auf die entsprechenden

$^1/_{10}$-norm. Lösungen 1 und 2. Die damit hergestellten Elektroden wurden mit Elektrode 1 verglichen.

Elektrode	E. K. in Millivolt	Salzsäure
1 gegen 5	— 0·1	1. Lösung
1 „ 6	— 0·3	
1 „ 7	— 0·1	
1 „ 8	0·0	
1 „ 9	+ 0·1	2. Lösung
1 „ 10	0·0	
1 „ 11	— 0·2	

Wie aus beiden Tabellen ersichtlich ist, eignet sich diese Elektrode für sehr genaue Messungen nicht. Wenn dagegen nur eine Genauigkeit von 2 Millivolt verlangt wird, ist sie wohl zu gebrauchen.

10. Elektrode $HgHg_2SO_4$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4.

Das Merkurosulfat ist ein sehr guter Depolarisator und hat als solcher schon mehrfache Verwendung gefunden. Das Latimer-Clark-Element hat die Zusammensetzung:

$$Zn|ZnSO_4Hg_2SO_4|Hg,$$

während das Westonelement nach dem Schema:

$$Cd|CdSO_4Hg_2SO_4|Hg$$

aufgebaut wird. In beiden Elementen wird das Merkurosulfat demnach als Depolarisator verwendet und hat sich als solcher gut bewährt.

Um die etwa vorhandenen Oxydverbindungen zu reduzieren, wird hierbei das Merkurosulfat mit der entsprechenden Sulfatlösung unter Zusatz von metallischem Quecksilber verrieben[1]).

Auch zur Herstellung von Bezugselektroden fand das Merkurosulfat als Depolarisator öfters Verwendung. Negbaur[2]) fand, dass die Elektrode $HgHg_2SO_4$ $^1/_1$-norm. $HgSO_4$ im Gegensatze zu der $^1/_1$-norm. Chlorkaliumelektrode gegen Erschütterungen unempfindlich ist, welche Wahrnehmung auch Wilsmore[3]) machte. Deshalb änderte ich das Verfahren *B* in der Weise ab, dass ich die Schwefelsäure mit wenig Quecksilber und mit Merkurosulfat schüttelte und zur Herstellung der Elektroden nicht geschütteltes Quecksilber verwendete.

Zur Herstellung der Normallösung wurde reinste Schwefelsäure von Kahlbaum verwendet. Die genaue Einstellung derselben geschah durch Titration mit Barytwasser, das mit Kaliumtetroxalat auf 0·5091

[1]) Jäger, Normalelemente S. 58.
[2]) Loc. cit.
[3]) Diese Zeitschr. **35**, 291 (1900).

eingestellt worden war. Da ich zu jeder Titration 25 ccm der Schwefelsäure verwendete, gelang es mir leicht, die durch die Konzentration verursachten Fehler innerhalb der Versuchsfehler zu halten.

Als Merkurosulfat benutzte ich sowohl Präparate von Kahlbaum und Merck, wie aus selbsthergestelltes.

Zur Herstellung des Merkurosulfats wurde eine kalte, gesättigte Lösung von Merkuronitrat in Salpetersäure mittels Schwefelsäure im Überschuss gefällt (*a*). Auf eine andere Art wurde Merkurosulfat erzeugt durch Erwärmen von Quecksilber im Überschuss mit konzentrierter Schwefelsäure (*b*).

Die Elektroden wurden zur Prüfung der Konstanz längere Zeit miteinander verglichen. Nachfolgende Tabelle ergibt die dabei erhaltenen Werte, wobei:

Elektrode 1, 2, 3	Kahlbaum,
„ 4, 5	Merck,
„ 6, 7	selbst hergestellt (*a*)
„ 8, 9	„ „ (*b*)

Elektroden in Millivolts:

Tag	1 geg. 2	1 geg. 3	1 geg. 4	1 gegen 5	1 gegen 6	1 gegen 7	1 gegen 8	1 gegen 9
11. Juni	0·0	0·0						
12. „	0·0	0·0	— 0·1	— 0·1				
13. „	0·0	0·0	— 0·1	— 0·1	— 0·3			
14. „	0·0	0·0	— 0·1	— 0·1	— 0·2			
16. „	0·0	0·0	— 0·1	— 0·1	— 0·2	— 0·1		
17. „	0·0	0·0	— 0·1	— 0·1	— 0·2	— 0·1	— 0·7	
19. „	0·0	0·0	— 0·1	— 0·1	— 0·2	— 0·1	— 0·6	— 0·4
20. „	0·0	0·0	— 0·1	— 0·1	— 0·2	— 0·1	— 0·6	— 0·3

Wir ersehen hieraus, dass die verschiedenen Präparate keine wesentlichen Abweichungen der E. K. bedingen. Nur das aus Hg und H_2SO_4 hergestellte Merkurosulfat zeigte einen grössern Unterschied. Ferner ergibt sich aus der Tabelle, dass die vorgeschlagene Reinigungsmethode des Merkurosulfats durch Schütteln mit $^1/_1$-norm. Schwefelsäure und etwas Quecksilber und mehrmaliges Dekantieren vollauf genügt zur Herstellung übereinstimmender, konstanter Elektroden.

Trotz ihrer guten Eigenschaften wird die Verwendung der Merkurosulfatelektrode immer eine beschränkte sein, da die Diffusionspotentialdifferenzen sich nur näherungsweise berechnen lassen.

11. Elektrode $HgHg_2SO_4\,^1/_{10}$-norm. H_2SO_4.

Diese Elektrode, deren Anwendung aus den eben erwähnten Gründen ebenfalls sehr selten sein wird, untersuchte ich nur bezüglich ihrer Konstanz. Das Merkurosulfat war von Kahlbaum bezogen.

Tag	Elektroden 1 gegen 2	1 gegen 3	1 gegen 4
26. Juni	0·0 Millivolts	0·0 Millivolts	
27. „	0·0	0·0	
28. „	+ 0·1	+ 0·1	+ 0·1 Millivolts
29. „	+ 0·3	+ 0·3	+ 0·3
2. Juli	+ 0·2	+ 0·2	+ 0·2
3. „	+ 0·2	+ 0·2	+ 0·2
4. „	+ 0·2	+ 0·2	+ 0·2
5. „	+ 0·2	+ 0·2	+ 0·2

Die Schwankungen sind, wie man leicht erkennt, der ersten Elektrode zuzuschreiben, während die übrigen Elektroden konstant sind.

12. Vergleich der Bezugselektroden.

Indem wir nach dem Vorschlag von Ostwald

$\pi\,(HgHgCl) - \pi\,(^1/_1\text{-norm.}\,KCl)$ (ideale Tropfelektr.) $= + 0{\cdot}560$ V. bei 18°

setzen, erhalten wir die E. K. der übrigen Elektroden durch Vergleich mit der erstern, unter Berücksichtigung der Diffusionspotentialdifferenzen. Die Unsicherheit in der Bestimmung dieser letztern Grössen, die darauf beruht, dass die zur Berechnung verwendeten Gleichungen nur für vollkommen dissoziierte, verdünnte Lösungen gelten, sowie dass die zur Berechnung erforderlichen Werte der Wanderungsgeschwindigkeit nicht mit genügender Sicherheit festgesetzt sind, verursacht jedenfalls die mangelhafte Übereinstimmung der folgenden Messungen.

Bei den bisherigen Versuchen ragten die Elektroden teilweise aus dem Thermostat heraus, wodurch an den betreffenden Stellen Temperaturdifferenzen vorhanden waren. Infolge des Thomsoneffekts wurden an diesen Stellen E. K. hervorgerufen, die beim Zusammenschalten von gleichen Elektroden sich gegenseitig aufhoben, bei verschiedenen Elektroden jedoch wesentliche Fehler bedingen konnten. Deshalb änderte ich für die folgenden Versuche die Elektroden in der Weise ab, dass sie vollständig im Thermostat untertauchten.

Die Messungen wurden nun nach dem Schema

$$\begin{matrix} A - B \\ | \quad\; | \\ D - C \end{matrix}$$

vorgenommen, wo A, B, C und D die verschiedenen Elektroden vorstellen. Es ist also bei dieser Methode möglich, aus der Bestimmung von drei Ketten, z. B. $A-B$, $B-C$ und $C-D$, die vierte $D-A$ zu berechnen und mit dem gefundenen Wert zu vergleichen.

Zunächst wurden folgende Ketten untersucht:

1. *Hg* | *HgCl* $^1/_1$-norm. *KCl* — $^1/_{10}$-norm. *KClHgCl* | *Hg*,
2. *Hg* | *HgCl* $^1/_{10}$-norm. *KCl* — $^1/_{10}$-norm. *HClHgCl* | *Hg*,
3. *Hg* | *HgCl* $^1/_{10}$-norm. *HCl* — $^1/_1$-norm. *HClHgCl* | *Hg*,
4. *Hg* | *HgCl* $^1/_1$-norm. *HCl* — $^1/_1$-norm. *KClHgCl* | *Hg*.

Zur Bestimmung der E. K. jeder Kette verwendete ich je sechs Elektroden, die mehrere Tage hindurch miteinander verglichen wurden. In den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte der dabei erhaltenen Resultate angegeben.

1. *Hg* | *HgCl*. $^1/_1$-n. *KCl* — $^1/_{10}$-n. *KClHgCl* | *Hg*

π (1)	—	π (2)	= — 0·0514 Volt
π (3)	—	π (4)	= — 0·0516
π (5)	—	π (6)	= — 0·0512
π (7)	—	π (8)	= — 0·0513
π (9)	—	π (10)	= — 0·0514
π (11)	—	π (12)	= — 0·0514
		Mittelwert	= — 0·0514 Volt
		Wahrscheinlicher Fehler	= 0·04 Millivolt.

2. *Hg* | *HgCl*. $^1/_{10}$-n. *KCl* — $^1/_{10}$-n. *HClHgCl* | *Hg*

π (1)	—	π (2)	= 0·0288 Volt
π (3)	—	π (4)	= 0·0287
π (5)	—	π (6)	= 0·0287
π (7)	—	π (8)	= 0·0286
π (9)	—	π (10)	= 0·0284
π (11)	—	π (12)	= 0·0284
		Mittel	= 0·0286
		Wahrscheinlicher Fehler	= 0·06 Millivolt.

3. *Hg* | *HgCl*. $^1/_{10}$-n. *HCl* — $^1/_1$-n. *HClHgCl* | *Hg*

π (1)	—	π (2)	= 0·0992 Volt
π (3)	—	π (4)	= 0·0990
π (5)	—	π (6)	= 0·0986
π (7)	—	π (8)	= 0·0990
π (9)	—	π (10)	= 0·0984
π (11)	—	π (12)	= 0·0986
		Mittel	= 0·0988 Volt[1]
		Wahrscheinlicher Fehler	= 0·3 Millivolt.

4. *Hg* | *HgCl*. $^1/_1$-n. *HCl* — $^1/_1$-n. *KClHgCl* | *Hg*:

π (1)	—	π (2)	= — 0·0325 Volt
π (3)	—	π (4)	= — 0·0322
π (5)	—	π (6)	= — 0·0320
π (7)	—	π (8)	= — 0·0324
π (9)	—	π (10)	= — 0·0325
π (11)	—	π (12)	= — 0·0324
		Mittel	= — 0·0323 Volt[2]
		Wahrscheinlicher Fehler	= 0·1 Millivolt.

---

[1] Nernst fand für diese Kette eine E. K. von 0·0965 Volt (Diese Zeitschr. 2, 613 (1888). [2] Smale fand 0·0279 Volt: Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894); Negbaur, Wied. Ann. **44**, 737 fand 0·0285 Volt.

Die Diffusionspotentiale für die einzelnen Ketten berechnen sich nun wie folgt:

$$1.\quad \pi = \frac{l_A - l_K}{l_A + l_K} \cdot \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

$l_A = 65{\cdot}4$[1] Dissoziationsgrad für $^1/_1$-norm. $KCl = 0{\cdot}75$
$l_K = 64{\cdot}7$ „ „ $^1/_{10}$- „ „ $= 0{\cdot}86$

Die Dissoziationsgrade sind mittels der elektrischen Leitfähigkeit[2] nach der Formel: $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ berechnet worden. Bei der Berechnung ist die übliche Annahme gemacht, dass der undissoziierte Anteil keinen Einfluss ausübt.

Es ergibt sich also:

$$\pi\,(^1/_1\text{-norm. } KCl) - \pi\,(^1/_{10}\text{-norm. } KCl) = 0{\cdot}0003 \text{ Volt.}$$

Von Nernst wurde diese Potentialdifferenz zu 1·2 Millivolt berechnet, indem derselbe andere Wanderungsgeschwindigkeiten zur Berechnung verwendete.

$$2.\quad \pi = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{l_K' + l_A''}{l_K'' + l_A'}.$$

$$\left.\begin{matrix} l_K' = 318 \\ l_A' = 65{\cdot}4 \end{matrix}\right\} HCl, \qquad \left.\begin{matrix} l_K'' = 64{\cdot}7 \\ l_A'' = 65{\cdot}4 \end{matrix}\right\} HCl,$$

$$\pi\,(^1/_{10}\text{-norm. } KCl) - \pi\,(^1/_{10}\text{-norm. } HCl) = 0{\cdot}0272 \text{ Volt.}$$

Bei dieser Berechnung ist vorausgesetzt, dass beide Elektrolyte gleich stark dissoziiert sind, was hier nicht streng zutrifft. Deshalb berechnete ich die Diffusionspotentialdifferenz auch noch nach der Planckschen Formel:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}.$$

Die Lösung derartiger Gleichungen wurde zum Teil auf graphischem Wege ausgeführt, vergleiche Seite 243.

Die Dissoziationsgrade wurden mittels der Leitfähigkeit berechnet zu:

Dissoziationsgrad für $^1/_{10}$-norm. $HCl = 0{\cdot}94$
„ „ „ $KCl = 0{\cdot}86$.

Die Diffusionspotentialdifferenz $\pi\ ^1/_1$-norm. $KCl - \pi\ ^1/_1$-norm. HCl berechnet sich hiernach zu 0·0278 Volt, welcher Wert als der wahrscheinlichere in Berechnung gezogen werden soll.

---

[1] Kohlrausch, Zeitschr. f Elektrochemie **8**, 288 (1902).
[2] Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

3. π ($^1/_{10}$-norm. HCl) — π ($^1/_1$-norm. HCl) = 0·0358 Volt.

Dissoziationsgrad für $^1/_1$-norm. HCl = 0·81,

" " $^1/_{10}$- " " = 0·94.

4. π ($^1/_1$-norm. HCl) — π ($^1/_1$-norm. KCl) = 0·0276 Volt.

Dieser Wert wurde wieder nach der **Planck**schen Gleichung berechnet, wo:

Dissoziationsgrad für $^1/_1$-norm. HCl = 0·81,

" " $^1/_1$- " KCl = 0·75

gesetzt wurde.

Mit Hilfe der so bestimmten Diffusionspotentialdifferenzen finden wir nun:

1. π(Hg—$^1/_1$-n. KCl) + π($^1/_1$-n. KCl—$^1/_{10}$-n. KCl) + π($^1/_{10}$-n. KCl—Hg) = — 0·0514 V.
+ 0·560 + 0·0003 + = — 0·0514 V.
π($^1/_{10}$-n. KCl—Hg) = — 0·6117 V.

2. π(Hg—$^1/_{10}$-n. KCl) + π($^1/_{10}$-n. KCl—$^1/_{10}$-n. HCl) + π($^1/_{10}$-n. HCl—Hg) = + 0·0286 V.
+ 0·6117 + 0·0278 + = + 0·0286 V.
π($^1/_{10}$-n. HCl—Hg) = — 0·6109 V.

3. π(Hg—$^1/_{10}$-n. HCl) + π($^1/_{10}$-n. HCl—$^1/_1$-n. HCl) + π($^1/_1$-n. HCl—Hg) = + 0·0988 V.
+ 0·6109 + 0·0358 + × = + 0·0988 V.
π($^1/_1$-n. HCl—Hg) = — 0·5477 V.

4. π(Hg—$^1/_1$-n. HCl) + π($^1/_1$-n. HCl—$^1/_1$-n. KCl) + ($^1/_1$-n. KCl—Hg) = — 0·0323 V.
+ 0·5477 — 0·0276 + × = — 0·0323 V.
π(Hg—$^1/_1$-n. KCl) = + 0·5524 V.

gegen 0·560 Volt, von welcher Annahme wir ausgegangen sind. Es fragt sich also, wo der Fehler liegt. Da nun **Smale** und **Negbaur** für die Kette Hg | $HgCl$ $^1/_1$-n. KCl — $^1/_1$-n. HCl $HgCl$ | Hg in Übereinstimmung mit der Theorie den Wert 0·028 gefunden haben, wiederholte ich die Bestimmung dieser Kette, ohne jedoch wesentlich verschiedene Werte zu bekommen, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

Hg | $HgCl$. $^1/_1$-n. HCl	—	$^1/_1$-n. KCl $HgCl$ | Hg	
π (1)	—	π (2)	= — 0·0320 Volt
π (3)	—	π (4)	= — 0·0318
π (5)	—	π (6)	= — 0·0322

Es ist also anzunehmen, dass der Fehler an einer andern Stelle zu suchen ist. Wie nun schon zu Anfang dieses Kapitels hervorgehoben wurde, sind die Berechnungen der Diffusionspotentiale aus den dort angeführten Gründen sehr unsicher. Für die E. K. der ersten Kette zeigt sich nun, dass infolge der beinahe gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen auch ein ziemlich bedeutender Fehler in der Annahme des Dissoziationsgrades das Resultat nur wenig beeinflusst. Wir können also π Hg—$^1/_{10}$-norm. KCl = 0·6117 Volt als richtig an-

nehmen. Was die zweite Kette anbetrifft, so geht aus den Versuchen von **Loomis**, **Raoult**, **Abegg** u. a. hervor, dass der aus den Gefrierpunktsbestimmungen berechnete Wert von $i = 1 + \alpha$ für $^1/_{10}$-norm. KCl und $^1/_{10}$-norm. HCl den gleichen Dissoziationsgrad ergibt, wie er sich aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnen lässt. Ausserdem stimmt die gefundene E. K. mit der von **Smale** und **Negbaur** beobachteten genügend überein. Also können wir auch den Wert $\pi\, Hg$ — $^1/_{10}$-norm. HCl = 0·6109 Volt als einigermassen sicher annehmen. Die Unsicherheit kann also nur an der Bestimmung des Wertes von $\pi\, Hg$ — $^1/_1$-norm. HCl liegen. Wir müssen annehmen, dass die Berechnung des Dissoziationsgrades für $^1/_1$-norm. Lösungen aus der Leitfähigkeit nicht zulässig ist[1]. Ausserdem ist auch die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions nicht mit genügender Sicherheit ermittelt. So findet **Jahn**[2]) bei seinen Messungen höhere Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions als die gewöhnlich angenommenen.

Auch Messungen von **McIntosh**[3]) an Wasserstoffionkonzentrationsketten mit und ohne Überführung führen zu demselben Resultat. Diese Messungen stehen, soweit vergleichbar, mit meinen in guter Übereinstimmung. So z. B. findet **Mc Intosh** für die Kette ohne Überführung:

$PtH_2\ ^1/_1$-n. $HCl\ HgCl\ Hg$ — $Hg\ HgCl\ ^1/_{10}$-n. $HCl\ H_2Pt$ 0·1174 Volt,

für die Kette mit Überführung:

$PtH_2\ ^1/_1$-n. $HCl\ ^1/_{10}$-n. $HCl\ H_2Pt$ 0·0183 Volt.

Hieraus berechnet sich die Kette mit Überführung:

$Hg\ HgCl\ ^1/_1$-n. $HCl\ ^1/_{10}$-n. $HCl\ HgCl\ Hg$ 0·0991 Volt,

während ich direkt für diese Kette fand: 0·0988 Volt.

Machen wir nun die Annahme, dass in der Kette ohne Überführung gemäss der **Nernst**schen Formel die Konzentrationsabhängigkeit der E. K. der Wasserstoffelektrode gleich (mit umgekehrtem Vorzeichen) der der Kalomelelektrode ist, so ergibt sich, dass Quecksilber in $^1/_1$-norm. HCl um $\frac{0·1174}{2}$ = 0·0587 Volt negativer als in $^1/_{10}$-norm. HCl ist. Die Wasserstoffelektrode ist umgekehrt in $^1/_1$-norm. HCl um 0·0587 Volt positiver als in $^1/_{10}$-norm. HCl[4]).

---

[1]) **Planck**, Diese Zeitschr. **41**, 212 (1902). — **Jahn**, Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900); **37**, 490 (1901); **41**, 257 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900).

[3]) Journ. f. physik. Chemie 1898, 273.

[4]) Die Theorie ergibt nur etwa 0·054 Volt. Es muss also eine Änderung des Lösungsmittels angenommen werden, und die obige Annahme ist identisch mit der, dass die **Henry**sche Konstante für H-Ion und Cl-Ion in angenähert gleicher Weise

Unter der Annahme, dass $\pi(Hg) - \pi(^1/_{10}\text{-norm.}\,KCl) = +0.611$ Volt, finden wir so:

$$\pi(Hg) - \pi(^1/_1\text{-norm.}\,HCl) = +0.552 \text{ Volt.}$$

Die Flüssigkeitskette $\pi(^1/_1\text{-norm.}\,HCl) - \pi(^1/_{10}\text{-norm.}\,HCl)$ würde sich hieraus zu -0.040 Volt berechnen, an Stelle des aus der Planckschen Formel mit den angenommenen Werten für die Dissoziationsgrade und Wanderungsgeschwindigkeiten berechneten -0.036. Es muss daher unter diesen Umständen dem Wasserstoffion — wie auch McIntosh betont — eine weit grössere Wanderungsgeschwindigkeit zugeschrieben werden[1].

Aus der Kette Hg, $^1/_1$-norm. KCl — $^1/_1$-norm. $HCl\,Hg$ berechnet sich unter Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentialdifferenz nach Planck:

$$\pi(Hg) - \pi(^1/_1\text{-norm.}\,HCl) = +0.555 \text{ Volt.}$$

Auf die hier in Betracht kommende Diffusionspotentialdifferenz wäre eine vergrösserte Beweglichkeit des H-Ions von relativ geringem Einfluss, ebenso wie auf die Flüssigkeitspotentialdifferenz $\pi(^1/_{10}\text{-norm.}\,KCl) - \pi(^1/_{10}\text{-norm.}\,HCl)$, welche in den Wert für $\pi(Hg) - \pi(^1/_{10}\text{-norm.}\,HCl)$ eingeht. In beiden Fällen würde der Einfluss dahin gerichtet sein, dass die Zahlen 0·552 und 0·555 grösser werden. Legt man deshalb der grössern Zahl das doppelte Gewicht bei, so findet man als wahrscheinlichsten Wert für:

$$\pi(Hg) - \pi(^1/_1\text{-norm.}\,HCl) = +0.554 \text{ Volt.}$$

Der wahrscheinliche Fehler kann auf ± 1 Millivolt geschätzt werden.

Den Wert der Elektrode $Hg\,Hg_2SO_4\,^1/_1$-norm. H_2SO_4 versuchte ich mittels zweier Ketten zu ermitteln.

Die Diffusionspotentialdifferenz lässt sich mittels der von Smale[2]) bestimmten Potentialdifferenz der Kette $H_2 \mid {}^1/_1\text{-n.}\,HCl - {}^1/_1\text{-n.}\,H_2SO_4 \mid H_2$

1. **$Hg\,^1/_1$-n. H_2SO_4 — $^1/_1$-n. $HClHgClHg$**

$\pi(1)$	—	$\pi(2)$	= 0·4142 Volt
$\pi(3)$	—	$\pi(4)$	= 0·4146
$\pi(5)$	—	$\pi(6)$	= 0·4140
$\pi(7)$	—	$\pi(8)$	= 0·4142
$\pi(9)$	—	$\pi(10)$	= 0·4146
$\pi(11)$	—	$\pi(12)$	= 0·4144
		Mittel	= 0·4143 Volt.

beeinflusst wird. Dass Quecksilber, resp. Quecksilbersalz hierbei keine Rolle spielt, scheint aus den Messungen McIntoshs an Chlorelektroden hervorzugehen.

[1]) Die Untersuchung von Noyes und Sammet, Diese Zeitschr. **43,** 49 (1903) erschien erst während des Druckes. Die beiden Forscher finden ebenfalls, dass die Beweglichkeit des H-Ions grösser ist.

[2]) Loc. cit.

2. $Hg^1/_1$-n. H_2SO_4 — $^1/_1$-n. $KClHgClHg$

π(1)	—	π(2)	= 0·3745 Volt
π(3)	—	π(4)	= 0·3745
π(5)	—	π(6)	= 0·3747
π(7)	—	π(8)	= 0·3750
π(9)	—	π(10)	= 0·3752
φ(10)	—	π(12)	= 0·3750
			Mittel 0·3748 Volt.

berechnen. Smale fand diese E. K. zu 0·0061 Volt. Unter der Annahme, dass $^1/_1$-norm. Schwefelsäure zu 0·5 und $^1/_1$-norm. HCl zu 0·81 dissoziiert seien, berechnet sich die E. K. der einfachen Konzentrationskette bezüglich der Wasserstoffionen zu 0·0121 Volt[1]). Die Diffusionspotentialdifferenz ergibt sich nun als einfache Differenz zwischen dem beobachteten und dem gemessenen Werte, also:

$$-\pi(HCl) - \pi(H_2SO_4) = -0{\cdot}006 \text{ Volt.}$$

Die Diffusionspotentialdifferenz π ($^1/_1$-norm. H_2SO_4) — π ($^1/_1$-norm. KCl) lässt sich nicht ohne weiteres bestimmen, da für den allgemeinen Fall, dass die Lösungen bei verschiedener Konzentration Ionen von verschiedener Wertigkeit enthalten, bis jetzt noch keine Formel zur Berechnung aufgestellt werden konnte. Um diesen Wert dennoch angenähert berechnen zu können, musste die Annahme gemacht werden, dass sich die Wanderungsgeschwindigkeiten u' und u'' der Ionen HSO_4' und SO_4'' ersetzen lassen durch die Wanderungsgeschwindigkeit u_r eines einwertigen Anions. Diese Annahme erscheint insofern berechtigt, als in der Planckschen Formel für Elektrolytgemenge das Glied ΣCU auftritt.

Dieses Glied ΣCU können wir uns ersetzt denken durch ein Glied $C_r U_r$, wo C_r und U_r die „resultierende" Konzentration, resp. Wanderungsgeschwindigkeit eines einwertigen Anions ist, welche die gleiche Potentialdifferenz bei Berührung mit $^1/_1$-norm. HCl hervorrufen würden, wie es $^1/_1$-norm. H_2SO_4 tut.

Die angenäherte Berechnung von C_r und U_r, resp. des Produktes geschah unter folgenden Voraussetzungen: 1. Die Potentialdifferenz $^1/_1$-norm. HCl — $^1/_1$-norm H_2SO_4 ist nach Smale angenähert — 0·006 V. 2. Die Wasserstoffionkonzentration von $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ist angenähert = 0·5 (= C_r), die von $^1/_1$-norm. HCl (= der von Cl') genau 0·81. 3. Die äquivalente Leitfähigkeit von $^1/_1$-norm. H_2SO_4 ist genau gleich 182. 4. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffions ist 318, die des Chlorions 654.

[1]) Smale berechnet diese E. K. auf eine mir unverständliche Art zu 0·0098 V.

Es wurde nun einerseits aus der Planckschen Gleichung C_r als Funktion von U_r bestimmt. Hierbei wurde die Potentialdifferenz zwischen $^1/_1$-norm. HCl und der „resultierenden" Säure sukzessive 0·005 Volt, 0·006 Volt und 0·007 Volt angenommen. Die Resultate sind in Fig. 6 gezeichnet. Die Kurve *a* zeigt die Beziehung zwischen U_r und C_r, welche $\varphi_2 - \varphi_1 = 0{\cdot}006$ Volt ergibt, C dasselbe für 0·005 Volt und C für 0·007 Volt.

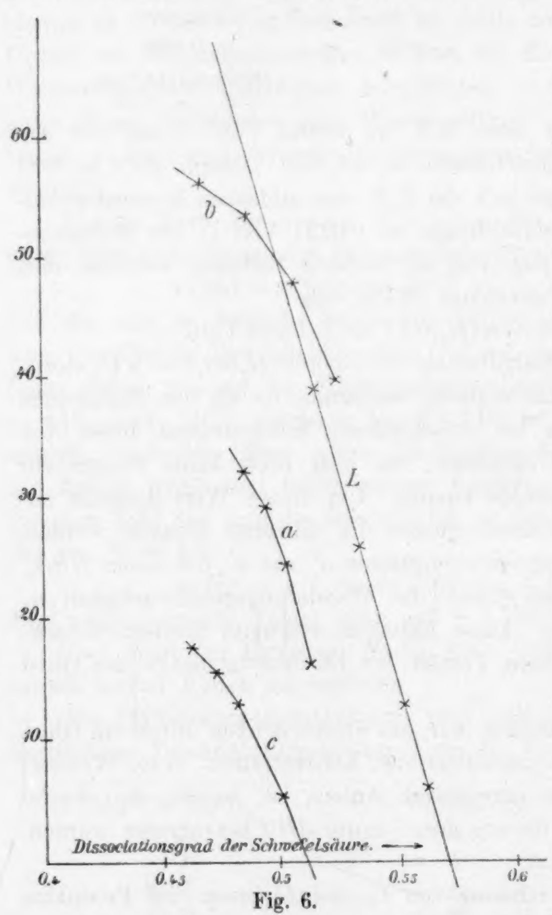


Fig. 6.

Anderseits wurde die Beziehung zwischen C_r und U_r aus der bekannten Leitfähigkeit der $^1/_1$-norm. Schwefelsäure und der Wanderungsgeschwindigkeit des H-Ions ermittelt, denn es ist:

$$C_v . 318 + C_r . U_r = 182.$$

Die Kurve *L* (Stück einer Hyperbel) stellt diese Beziehung zwischen C_r und U_r dar.

Dort, wo die *L*-Kurve die Schar der *a*, *b*, *c*..-Kurven schneidet, liegen die gesuchten Werte von C_r und U_r. Unter der Voraussetzung, dass C_v nicht unter 0·4 und nicht über 0·6 ist, und dass $\varphi_2 - \varphi_1$ nicht unter 0·005 Volt und nicht über 0·007 Volt beträgt, ergibt sich als wahrscheinlichste Zusammenstellung:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{\cdot}605 \text{ Volt}; \; C_r = 0{\cdot}5 \text{ und } U_r = 50.$$

Mit Hilfe des eben gefundenen Wertes von U_r können wir nun die Potentialdifferenz π ($^1/_1$-norm. H_2SO_4) — π ($^1/_1$-norm. KCl) nach der Planckschen Gleichung berechnen. Da die Unbekannte als logarithmische Funktion auftritt, haben wir es mit einer transzendenten Glei-

chung zu tun, die nur nach dem Annäherungsverfahren gelöst werden kann. Indem wir für ξ verschiedene Werte einsetzen, berechnen wir sowohl die rechte, als auch die linke Seite der Gleichung für sich und sehen zu, bei welchem Werte von ξ beide Seiten den nämlichen Wert annehmen. Der so gefundene Wert von ξ stellt dann die gesuchte Unbekannte vor.

Um den Einfluss der Änderung in den Annahmen besser übersehen zu können, wurde das Resultat der Rechnung (Fig. 7) graphisch veranschaulicht. Die Abszissenachse stellt uns die verschiedenen Werte

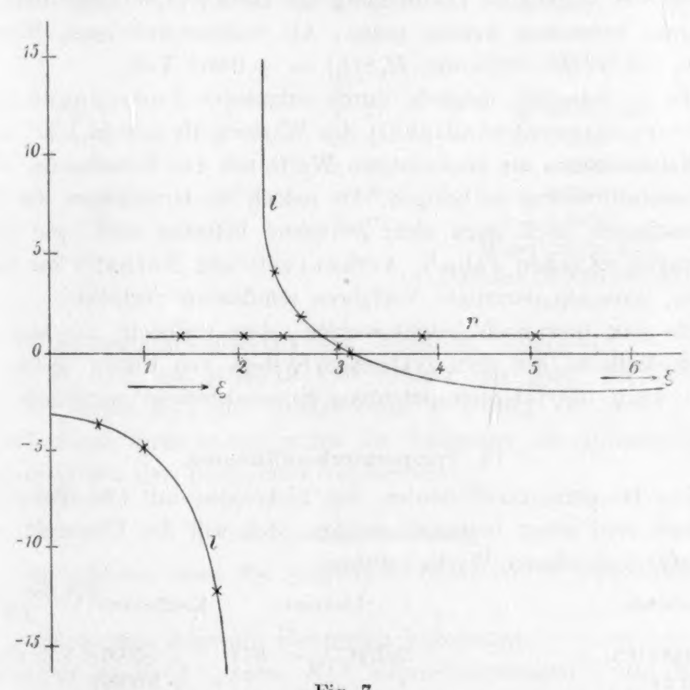


Fig. 7.

von ξ dar, während als Ordinaten die beiden Seiten entsprechenden Zahlenwerte aufgetragen sind. Wie aus der Figur ersichtlich ist, ändert sich die rechte Seite (Kurve r) kaum, wenn wir für ξ verschiedene Werte annehmen. Die linke Seite (Kurve l) stellt eine gleichseitige Hyperbel dar.

Für $\xi = 2{\cdot}8$ nehmen beide Seiten gleiche Werte an. Als Potentialdifferenz berechnet sich daraus:

$$\pi(KCl) - \pi(H_2SO_4) = 0{\cdot}026 \text{ Volt}.$$

Wir finden also:

$$\pi(Hg-{}^1/_1\text{-n.}\,H_2SO_4)+\pi({}^1/_1\text{-n.}\,H_2SO_4-{}^1/_1\text{-n.}\,KCl)+\pi({}^1/_1\text{-n.}\,KCl-Hg) = 0.3748 \text{ Volt}$$
$$-0.026 \qquad -0.560 \qquad = 0.3748 \text{ „}$$
$$\pi(Hg-{}^1/_1\text{-n.}\,H_2SO_4) = 0.9608 \text{ Volt.} \qquad (1)$$

Anderseits erhalten wir aus der Kette Hg ${}^1/_1$-norm. H_2SO_4 ${}^1/_1$-norm. $HClHg = 0.4143$ Volt unter der Annahme, dass nach S. 179 π (${}^1/_1$-norm. H_2SO_4) — π (${}^1/_1$-norm. HCl) $= + 0.005$ Volt, und dass nach Seite 240 $\pi(Hg -$ ${}^1/_1$-norm. $HCl) = + 0.552$ Volt ist für $\pi(Hg -$ ${}^1/_1$-norm. $H_2SO_4)$ der Wert $+ 0.963$ Volt. (2)

Beide Werte (1) und (2) stimmen also bis auf 0·002 Volt überein, was bei der ungenauen Bestimmung der Diffusionspotentialdifferenz als genügend betrachtet werden muss. Als wahrscheinlichsten Mittelwert nehme ich $\pi(Hg -$ ${}^1/_1$-norm. $H_2SO_4) = + 0.962$ Volt.

Es ist jedenfalls möglich, durch sukzessive Änderungen in der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs sowohl hier, wie bei den Kalomelketten die beobachteten Werte mit den berechneten Werten in Übereinstimmung zu bringen. Da jedoch die Grundlagen der Dissoziationstheorie noch lange nicht genügend befestigt sind, wie die Erörterungen zwischen Jahn[1]), Arrhenius[2]) und Nernst[3]) zur Genüge zeigten, wäre ein derartiges Verfahren mindestens verfrüht.

Es mag hier noch betont werden, dass vielleicht die hier angewandte Methode mit dem zyklischen System von Ketten später dazu führen kann, die Diffusionspotentiale einwandsfrei zu bestimmen.

13. Temperaturkoeffizienten.

Die Temperaturkoeffizienten der Elektroden mit Chlorkalium und Salzsäure sind schon bestimmt worden. Ich will der Übersicht halber die dafür gefundenen Werte anführen:

Forscher	Elektrode	Koeffizient $\frac{\Delta[\pi\, Hg - \pi\, \text{Lös.}]}{\Delta T}$
Coggeshall[4]),	$HgHgCl.{}^1/_1$-n. KCl	$+ 0.000675$ Volt pro Grad
Richards[5]),	„	$+ 0.00061$ „
Chrustschoff und Sisnikoff[6]),	„	$+ 0.00068$ „
Richards[7]),	$HgHgCl.{}^1/_{10}$-n. KCl	$+ 0.00079$ „
„	$HgHgCl.{}^1/_1$-n. HCl[8])	$+ 0.00033$ „
„	$HgHgCl.{}^1/_{10}$-n. HCl	$+ 0.00054$ „

[1]) Loc. cit., ausserdem Diese Zeitschr. **36**, 453 1901).
[2]) Diese Zeitschr. **36**, 28 (1901); **37**, 315 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **36**, 596 (1901). [4]) Loc. cit.
[5]) Diese Zeitschr. **24**, 189 (1897).
[6]) Compt. rend. **108**, 941. [7]) Loc. cit.
[8]) Die Differenz zwischen den Werten der Koeffizienten für Chlorkalium und Salzsäure rührt daher, dass Richards die bei seinen Versuchen unvermeidlichen

Für die Merkurosulfatelektrode war der Wert der Temperaturkoeffizienten noch unbekannt. Ich bestimmte denselben nun auf indirekte Weise mittels der Elektrode $HgHg_2SO_4$ $^1/_1$-norm. K_2SO_4 diese Elektrode wurde mit der Normalkalomelelektrode zu einem Elemente zusammengesetzt und dessen E. K. bei 18° und bei 25° gemessen.

18°.

$Hg\,Hg_2SO_4 . ^1/_1$-n. K_2SO_4	mit	$Hg\,HgCl . ^1/_1$-n. KCl	E. K.
π (1)	—	π (2)	= 0·3267 Volt
π (3)	—	π (4)	= 0·3265
π (5)	—	π (6)	= 0·3267
π (7)	—	π (8)	= 0·3264
π (9)	—	π (10)	= 0·3267
			Mittel 0·3266 Volt.

25°.

π (1)	—	π (2)	= 0·3302 Volt
π (3)	—	π (4)	= 0·3300
π (5)	—	π (6)	= 0·3300
π (7)	—	π (8)	= 0·3298
π (9)	—	π (10)	= 0·3302
			Mittel 0·3300 Volt.
			Differenz 0·0034 Volt auf 7°
			„ 0·00049 Volt auf 1°.

Der Temperaturkoeffizient der Elektrode $HgHg_2SO_4$ — $^1/_1$-norm. K_2SO_4 ist also um 0·00049 Volt grösser als jener der Elektrode $HgHgCl$ $^1/_1$-norm. KCl und beträgt somit + 0·0011 Volt pro C°.

Bei dieser Berechnung wurde die Änderung der Diffusionspotentialdifferenz mit der Temperatur vernachlässigt.

14. Zusammenfassung.

Zum Schlusse seien die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst.

1. Es wurden folgende Elektroden untersucht:

			Reproduzierbarkeit
a.	Elektrode $HgHgCl$ $^1/_1$-norm. KCl,	Reproduzierbarkeit:	0·1 Millivolt
b.	„ $HgHgCl$ $^1/_{10}$-norm. KCl	„	0·2 „
c.	„ $HgHgCl$ $^1/_1$-norm. HCl	„	0·1 „
d.	„ $HgHgCl$ $^1/_{10}$-norm. HCl	„	ca. 2·0 „
e.	„ $HgHg_2SO_4$ $^1/_1$-norm. H_2SO_4	„	0·1 „
f.	„ $HgHg_2SO_4$ $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4	„	0·1 „

Thermokräfte innerhalb des Elektrolyten nicht in Rechnung gezogen hat. Da diese Fehlerquelle bei der Chlorkaliumelektrode sehr unwesentlich ist, wird es sich als zweckmässig erweisen, die hierfür gefundenen Temperaturkoeffizienten auch für die Salzsäureelektroden anzunehmen, da nach theoretischer Betrachtung kein Grund für einen Unterschied zwischen beiden Koeffizienten vorliegt.

2. Durch eine sehr einfache Herstellungsart wurden erschütterungsfreie Elektroden erzielt, die sofort eine konstante E. K. zeigten.

3. Der von **Ostwald** aufgestellte Satz, dass den festen Körpern im Zustande feiner Verteilung eine grössere Löslichkeit zukommt, als wenn sie in grobkörniger Form vorliegen, wurde in einem neuen Falle bestätigt, das Kalomel zeigte bei feiner Verteilung grössere Löslichkeit als in grobkristallinem Zustande.

4. Die Elektroden wurden miteinander verglichen und unter der Annahme, dass die E. K. der Kalomelelektrode mit $^1/_1$-norm. KCl gleich 0·560 Volt bei 18° ist, folgende Werte gefunden:

$$\pi(Hg) - \pi(^1/_{10}\text{-norm. } KCl) = +0{\cdot}612$$
$$- \pi(^1/_1\text{-norm. } HCl) = +0{\cdot}554$$
$$- \pi(^1/_{10}\text{-norm. } HCl) = +0{\cdot}611$$
$$- \pi(^1/_1\text{-norm. } H_2SO_4) = +0{\cdot}962 + 0{\cdot}0011\ (t = 18^0).$$

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. **Ostwald**, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich Herrn Dr. **Luther** für die vielseitige Anregung zu grossem Danke verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Januar 1903.

Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

James Henri Walton jr.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Seit langer Zeit ist bekannt, dass eine Reaktion stattfindet, wenn man eine Lösung von Jodkalium zu einer solchen von Wasserstoffsuperoxyd setzt. Diese hat besonders ältern Forschern zu einer weitgehenden Diskussion Veranlassung gegeben. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser frühern Forschungen nach E. Schöne[1]) zeigt, dass grosse Meinungsverschiedenheiten über diese Reaktion bestanden.

Meissner[2]), Struve[3]) und Loew[4]) behaupten: „Reines Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf Jodkalium gar nicht, scheidet aus ihm kein Jod aus."

Houzeau[5]): „Wasserstoffsuperoxyd wirkt in wässeriger Lösung auf Jodkalium nicht; in Dampfform scheidet es dagegen Jod aus."

Schönbein[6]): „Konzentrierte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd scheiden aus Jodkalium Jod aus, verdünnte nicht."

Schönbein[7]), Al. Schmidt[8]), Weltzien[9]): „Wasserstoffsuperoxyd

---

[1]) Lieb. Ann. **195,** 228.

[2]) Untersuchungen über den Sauerstoff, S. 78. Hannover 1863.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **8,** 317; ferner Wiener akadem. Sitzungsberichte 68, II, November-Heft 1873.

[4]) Zeitschr. f. Chemie (2) **6,** 609.

[5]) Compt. rend. **66,** 45. Ausführlicher: Ann. Chim. Phys. (4) **13,** 114; (4) **27,** 9. — Compt. rend. **66,** 1330.

[6]) Journal f. prakt. Chemie **83,** 101; **86,** 85.

[7]) Chemische Berührungswirkungen (aus den Abhandl. der königl. bayerischen Akademie). München 1856.

[8]) Hämatologische Studien 1865, 62. 90.

[9]) Lieb. Ann. **138,** 136.

bewirkt Jodausscheidung aus Jodkalium unter allen Umständen, in konzentrierter Lösung schnell, in verdünnter langsam."

Es ist interessant, dass nicht nur von mehrern Forschern ganz verschiedene Meinungen über diese Frage geäussert werden, sondern dass auch ein und derselbe Forscher widersprechende Ansichten hat. Diese Versuche brachten wenig Aufklärung, so dass überhaupt wenige exakte Tatsachen in betreff dieser Reaktion bekannt waren bis zur Zeit der sorgfältigen Forschung von Schöne.

Schöne fand, dass bei dieser Reaktion eine Jodausscheidung stattfindet, die Lösung alkalisch wird und (eine von den frühern Forschern nicht beobachtete Tatsache) Sauerstoffgas sich entwickelt. Seine wichtigste Beobachtung jedoch ist in der folgenden Stelle seiner Mitteilung enthalten:

„So ergibt sich also, dass die Wirkung des Jodkaliums auf das Wasserstoffsuperoxyd im wesentlichen eine katalytische ist, d. i., dass das erstere das Wasserstoffsuperoxyd veranlasst, sich in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen, während es selbst nur zu einem sehr kleinen Teil, dessen Grösse im Verhältnis zu der Menge des sich zersetzenden Wasserstoffsuperoxyds, selbst noch bei ziemlich grossen Verdünnungen unbedeutend ist, eine erkennbare Veränderung erleidet." „. . . . . . die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eine desto energischere ist, je konzentrierter die Lösungen sind."

Wie von Engler und Nasse[1]) beobachtet wurde, fand auch Schöne, dass konzentrierte Chloridlösungen Wasserstoffsuperoxyd langsam zersetzen, und dass Bromide eine ähnliche, aber energischere Wirkung haben wie die Chloride. In diesem Fall aber wurde kein freies Chlor oder Brom, analog der Bildung von freiem Jod in dem Versuch mit den Jodiden, in der Lösung gefunden.

Unsere ganzen bisherigen Kenntnisse über diese Reaktion beruhen auf diesem sorgfältig ausgeführten Versuch.

Berthelot[2]) behauptet, dass zwischen reiner Jodkaliumlösung und reinem Wasserstoffsuperoxyd keine Reaktion stattfindet, und dass die Färbung durch das CO_2 der Luft, welches auf Jodkalium in Lösung einwirkt, verursacht wird. Dieses wird in einer Mitteilung von Schöne[3]), in welcher er seinen frühern Versuch bestätigt, widerlegt.

Seit Schöne ist man wenig in der Erkenntnis dieser Reaktion weiter gekommen. Jedoch sind mehrere Theorien vorgeschlagen worden,

[1]) Lieb. Ann. **154**, 231.
[2]) Compt. rend. **90**, 333.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1880, **13**, 627.

um den Mechanismus der Reaktion zu erklären. Da diese Reaktion niemals vom Standpunkt der neuern chemischen Theorien untersucht ist, und eine Reihe von katalytischen Versuchen mit guten Erfolgen angestellt worden war, so konnte man erwarten, dass das Studium dieser Reaktion als ein Vergleich mit den schon gewonnenen Ergebnissen von Interesse sein und einen neuen Beitrag zur Kenntnis der Katalyse liefern würde. Daher wurde von mir auf Veranlassung von Prof. Bredig die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

in wässeriger Lösung unter dem Einflusse von Jodiden studiert.

II. Qualitative Versuche.

Versuche mit Wasserstoffsuperoxyd und verschiedenen Jodiden zeigen, dass lösliche Jodide wie KJ, NaJ, NH_4J, CdJ_2, SnJ_4 das H_2O_2 leicht zersetzen unter Ausscheidung von Jod und freiem Alkali. Das unlösliche Jodid HgJ_2 scheint H_2O_2 gar nicht zu zersetzen. Kupferjodür und Jodblei werden, wie andere Kupfer- und Bleisalze[1]), zu ihren Oxyden und Superoxyden unter Sauerstoffentwicklung umgewandelt. Konzentrierte Lösungen von Komplexen, wie K_2CdJ_4 und K_2HgJ_4, zersetzen Wasserstoffsuperoxydlösungen auch energisch.

III. Apparat und Methode.

Für das Studium aller katalytischen Reaktionen ist es erforderlich, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion verläuft, bestimmt wird. In dieser Reaktion:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

geschah dieses durch Messung der Geschwindigkeit, mit welcher das Sauerstoffgas sich aus der Lösung entwickelte. Man fand, dass die Lösung sich bei längerm ruhigen Stehen in einem Becherglas mit Sauerstoff übersättigte, so dass die Entwicklungsgeschwindigkeit dieses Gases unter solchen Umständen kein wirkliches Mass für die Schnelligkeit des Reaktionsverlaufes wäre. Es war also notwendig, die Lösung in Bewegung zu bringen, um das Austreten des Gases im Augenblicke seiner Entstehung zu ermöglichen, und das Gefäss dergestalt zu konstruieren, dass das entwickelte Gas leicht aufgefangen und gemessen werden konnte. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung in eine Flasche gebracht, letztere geschüttelt und das entwickelte Gas in einer mit der Flasche verbundenen Bürette aufgefangen. Fig. 1 zeigt die Einrichtung des zu diesen

---

[1]) A. Gawalowski, Chem. Centralblatt 1890, I, 730.

Versuchen verwendeten Apparats. Oben auf den Topf *A* wurde eine hölzerne Brücke *B* befestigt, welche die vier beweglichen Messingröhren *a* enthielt. Diese Röhren wurden zu ungefähr ein Drittel ihrer Länge aufgeschnitten und so gebogen, dass sie den Hals der Reaktionsflasche *C* festhalten konnten. Der obere Teil der Röhre wurde mit einer Messingstange verbunden, die an das Rad der Wasserturbine *D* angekoppelt war (Fig. 3). Eine Umdrehung des Turbinenrades bewirkte eine Drehung der Röhre und daher auch der Reaktionsflasche um ungefähr 120°. Die Wirksamkeit des Schüttelapparats wurde durch Zugabe von mehrern

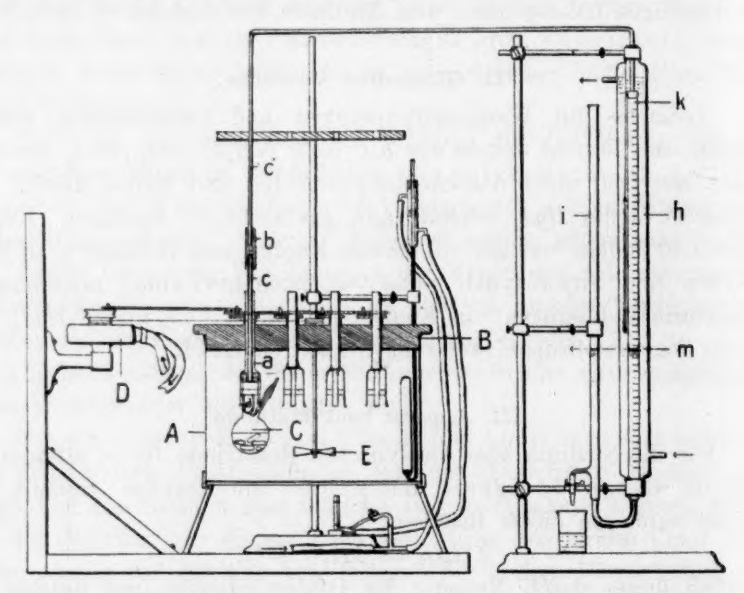


Fig. 1.

kleinen Glasstäben *o* in die Reaktionsflasche gesteigert (Fig. 2). Die Reaktionsflasche wurde mittels der Kapillarröhren *c*, *c'* mit der Bürette *k*, welche mit einem Wassermantel umgeben war, verbunden. Diese Kapillarröhren wurden durch einen dickwandigen Gummischlauch *b* verbunden, so dass die Flasche sich frei bewegen konnte.

Es war nun nötig, die Lösung des Katalysators zu der Wasserstoffsuperoxydlösung zuzugeben, nachdem die Flasche in den Thermostaten eingesetzt und mit der Bürette verbunden war. Dies wurde erreicht mittels einer Fallvorrichtung, welche der bei der Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer gebräuchlichen ähnlich war. Das Röhrchen *d* (Fig. 2) ruhte auf einem unten gebogenen Glasstab *e*, der durch einen Gummischlauch *p* in dem Seitenarme *s* festgehalten wurde. Durch

Drehung dieses Stabes um 90° fiel das Röhrchen in die Lösung. Um die Reaktionsflasche in den Schüttelapparat einzustellen, wurde zunächst ein dicker Gummischlauch *n* um den Hals der Flasche gelegt, so dass die Messingstreifen ihn fest greifen konnten. Über letztere wurde der Messingring *r* gezogen. Der übrige Apparat war ein Thermostat nach Ostwald. Die Versuche wurden bei 25·00° ausgeführt. Die Reaktionsflaschen hatten ungefähr 60 ccm Rauminhalt. Um Spuren von etwa auf der Glasfläche haftendem MnO_2 zu zersetzen, wurden die Flaschen mit Salzsäure gefüllt und erwärmt. Vor jedem Versuch wurden die Flaschen ausgewaschen, ungefähr 20 Minuten ausgedämpft und dann getrocknet.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: 25 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Gehalt in Sauerstoff durch vorheriges Titrieren mit Permanganatlösung bestimmt war, wurden in die Flasche hineinpipettiert. 1 ccm Jodkaliumlösung wurde in das Röhrchen *d* gegeben und letzteres in den Hals der Reaktionsflasche eingesetzt; dann wurde die Flasche in dem Schüttelapparat befestigt und in den Thermostaten gestellt. Die Bürette und das Druckrohr *i* wurden mit Wasser gefüllt, das mit Sauerstoff gesättigt war. Durch den Wassermantel *h* floss Wasser von konstanter Temperatur hindurch. Nachdem der Flascheninhalt die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, was nach etwa zehn Minuten der Fall war, wurden die Röhren *c* und *c'* mittels eines Gummischlauches *b* miteinander verbunden. Das in *k* und *i* befindliche Wasser wurde auf gleiches Niveau gebracht und die erste Bürettenablesung gemacht. Das Röhrchen *d* liess man dann in die Flasche hinunterfallen, und der Schüttelapparat wurde in Bewegung gesetzt. Nachdem die Lösungen gehörig gemischt waren, und sobald das

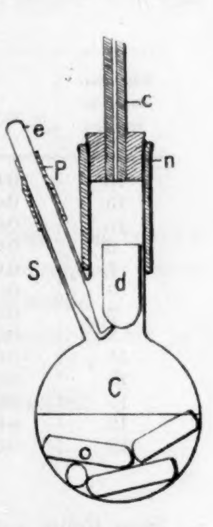


Fig. 2.

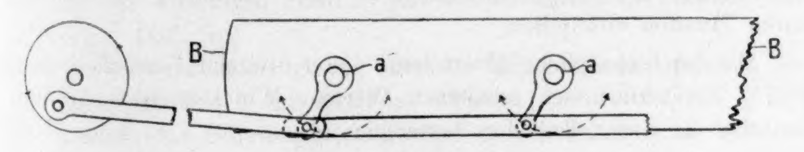


Fig. 3.

Gas sich regelmässig entwickelte, was in ungefähr drei Minuten nach dem Zusammenbringen der Lösungen stattfand, wurde die zweite Ablesung gemacht und die Zeit notiert. Die Ablesungen wurden fortge-

setzt, bis ungefähr 80 % des Wasserstoffsuperoxyds zersetzt waren. Mit jeder Ablesung wurde die Zeit und die Temperatur des Wassers im Wassermantel beobachtet, ebenso der Barometerstand während des Verlaufs des Versuches. Gewöhnlich wurden vier Versuche gleichzeitig ausgeführt.

Das zu diesen Versuchen verwendete Wasserstoffsuperoxyd war Mercks reinstes Präparat und enthielt weder HCl, noch H_2SO_4. Das Jodkalium war auch von Merck, es war neutral und enthielt kein Jodat. Die Jodkaliumlösungen sowohl wie die andern Jodidlösungen wurden täglich frisch bereitet, da bei längerm Stehen Jod abgeschieden wird.

Tabelle 1.

Versuchsdauer in Stunden	KJ in Mol pro Liter	Sauerstoff in mg durch Titration mit $KMnO_4$ ermittelt	Entwickelter Sauerstoff in mg	Entwickelter Sauerstoff in % des titrimetrisch erhaltenen Wertes
15	0·02317	60·15	59·87	99·53
15	0·02317	60·15	60·08	99·88
15	0·02317	60·15	60·09	99·90
3	0·02065	59·36	58·95	99·31
3	0·02065	59·36	59·21	99·75
3	0·02065	59·36	58·89	99·21
2	0·0308	59·29	59·10	99·68
2	0·0308	59·29	59·19	99·83
15	0·0368	58·88	58·93	100·08
15	0·0368	58·88	58·82	99·90
15	0·0368	58·88	58·88	100·00
15	0·00699	59·47	59·41	99·90
15	0·00699	59·47	59·58	100·18
				Mittelwert 99·78

Eine Reihe von Versuchen wurde ausgeführt, um zu ersehen, ob der Betrag an Sauerstoffgas, das bei der Einwirkung von KJ auf H_2O_2 frei wird, mit dem Sauerstoffgehalt des H_2O_2 übereinstimmt, der vorher darin durch Titrieren mit $KMnO_4$-Lösung ermittelt worden war. Tabelle 1 zeigt den Vergleich zwischen dem Betrage an entwickeltem Sauerstoffgas und dem ursprünglich in Form von H_2O_2 vorhandenen, durch Titration ermittelten.

Die durchschnittliche Abweichung dieser dreizehn Versuche beträgt 0·22 % des titrimetrisch erhaltenen Wertes. Wir können somit diese Reaktion als eine vollständige betrachten.

Drei Versuche wurden angestellt zur Ermittlung, ob das Glas eine erhebliche katalytische Wirkung auf das Wasserstoffsuperoxyd ausübte. 25 ccm der Lösung, äquivalent 50 ccm Sauerstoff, wurden in die Flaschen gegeben und geschüttelt. Die in jedem Falle entwickelte Sauerstoffmenge

ist aus Tabelle 2 zu ersehen. Diese ist sehr gering, und der dadurch verursachte Fehler kann hier vernachlässigt werden.

Tabelle 2.

	1.	2.	3.
Versuchsdauer	eine Stunde	zwei Stunden	zwei Stunden
Sauerstoffgas entwickelt	0·00 ccm	0·28 ccm	0·22 ccm

IV. Ordnung der Reaktion.

Zum Vergleiche der Versuche sind die erhaltenen Resultate nach der Gleichung für die Reaktion erster Ordnung berechnet, da man nach dieser Formel eine sehr gute Reihe von Konstanten erhält. Für eine monomolekulare Reaktion lautet die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x),$$

von welcher sich die Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

ableitet, wo a die Gesamtmenge des entwickelten Gases von der Ablesung zur Zeit 0 bis zum Ende der Reaktion in Milligrammen Sauerstoff bedeutet, die von 26 ccm der Lösung entwickelt wurde.

x = Gasmenge (ausgedrückt in Milligrammen Sauerstoff), die in t Minuten entwickelt wurde.

Die Grössen a und x wurden folgendermassen ermittelt:

Bei konstanter Temperatur und Druck:

β = erste Bürettenablesung,

β_1 = zweite Bürettenablesung zur Zeit 0,

$\beta_1 - \beta$ = Sauerstoffgasvolumen entwickelt vor der Ablesung zur Zeit 0, entsprechend ϱ Milligrammen Sauerstoff, bereits entwickelt zur Zeit 0,

Δ = Milligramme Sauerstoff, welche von dem ursprünglich in der Lösung befindlichen H_2O_2 entwickelt werden konnten, ermittelt auf Grund der vorherigen Titration der Wasserstoffsuperoxydlösung mit $KMnO_4$. Dann ist:

$\Delta - \varrho = a$ = Gesamtmenge des Gases (in Milligrammen), die nach der Ablesung zur Zeit 0 entwickelt ist. Wenn:

β_n = irgend eine Bürettenablesung zur Zeit t bedeutet, dann ist:

$\beta_n - \beta_1$ = Sauerstoffgasvolumen, entwickelt in der Zeit t, oder:

$\beta_n - \beta_1$ entsprechen x mg Sauerstoff, entwickelt in der Zeit t.

Tabelle 3 enthält die Resultate von zwei Versuchen, welche für die erste, zweite und dritte Ordnung der Reaktion, resp. K, K_2 und K_3

berechnet sind. Nur im Falle K erhalten wir Konstanten, und somit können wir diese Reaktion als erster Ordnung betrachten.

Tabelle 3.
Ordnung der Reaktion.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\ K$	$10^2 . K_2$	$10^3 . K_3$
		1. 0·01032 Mol KJ pro Liter.			
		a = 55·67.			
8	5·93	49·74	0·00610	0·0274	0·00509
17	11·97	43·70	0·00618	0·0290	0·00591
27	17·80	37·87	0·00620	0·0313	0·00694
39	23·88	31·79	0·00624	0·0346	0·008[illegible]5
54	30·01	25·66	0·00623	0·0389	0·01108
72	35·78	19·89	0·00621	0·0449	0·01531
105	43·29	12·38	0·00622	0·0598	0·02954
		K = 0·01427			
		Wiederholt K = 0·01360.		Mittelwert K = 0·01393.	
		2. 0·02317 Mol KJ pro Liter.			
		a = 58·19.			
5	8·12	50·07	0·01306	0·0584	0·01035
10	15·13	43·06	0·01308	0·0604	0·01220
15	21·21	36·98	0·01313	0·0657	0·01452
20	26·24	31·95	0·01302	0·0706	0·01710
30	34·71	23·48	0·01314	0·0847	0·02530
40	40·65	17·54	0·01302	0·0995	0·03693
50	45·15	13·04	0·01299	0·1191	0·0[illegible]59
70	50·98	7·21	0·01296	0·1718	0·1353
		K = 0·03009			
		Wiederholt K = 0·03167.		Mittelwert K = 0·03088.	

V. Einfluss der Geschwindigkeit des Schüttelapparats.

In den ersten angestellten Versuchen wurde mit maximaler Geschwindigkeit des Schüttelapparats gearbeitet. Da der Einfluss von verschiedenen Schüttelgeschwindigkeiten auf die Entwicklungsgeschwindigkeit des Gases nicht bekannt war, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welchen die Flaschen mit wechselnder Geschwindigkeit geschüttelt wurden. In allen diesen Versuchen wurde dieselbe Konzentration von Jodkalium benutzt. Tabelle 4 enthält die Resultate dieser Reihe von Experimenten. Es ist ersichtlich, dass die Gasentwicklung, wenn die Flaschen nicht geschüttelt werden, nicht massgebend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Vermehrung von 200 bis 400 „Bewegungen"[1]) in der Minute verursacht keinen Unterschied in der Geschwindigkeit der Gasentwicklung, und wir können daher annehmen,

[1]) Die Bewegung einer Flasche durch einen Bogen von 120°.

Tabelle 4.

1. Ohne Schütteln.

0·02317 Mol KJ pro Liter.
$a = 63·47$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
8	7·97	55·50	0·0074
11	11·75	51·72	0·0081
15	16·79	46·68	0·0089
20	22·50	40·97	0·0095
92	54·56	8·91	0·0093

2. Geschüttelt.

140 Bewegungen pro Minute.
0·02317 Mol KJ pro Liter.
$a = 60·63$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
4	6·74	53·89	0·0128
9	14·27	46·36	0·0129
16	23·01	37·62	0·0130
24	31·13	29·50	0·0130
33	38·14	22·49	0·0131
43	44·03	16·60	0·0131
59	50·07	10·55	0·0129

3. Geschüttelt.

220 Bewegungen pro Minute.
0·02317 Mol KJ pro Liter
$a = 61·40$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
4	7·05	54·35	0·0132
9	14·81	46·59	0·0133
14	22·69	38·71	0·0143
21	29·18	32·22	0·0133
31	37·60	23·80	0·0133
42	44·32	17·08	0·0132
56	50·11	11·29	0·0131

4. Geschüttelt.

368 Bewegungen pro Minute.
0·2317 Mol KJ pro Liter.
$a = 60·45$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
4	7·10	53·35	0·0136
8	13·32	47·13	0·0135
13	20·10	40·35	0·0135
19	26·89	33·56	0·0135
26	33·39	27·06	0·0134
35	39·91	20·54	0·0134
47	46·12	14·33	0·0133

Tabelle 5.

Katalytische Wirkung von Jodkalium.

0·00699 Mol KJ pro Liter.
$a = 57·97$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
11	5·54	52·43	0·00397
21	10·16	47·81	0·00399
31	14·30	43·67	0·00397
46	20·07	37·90	0·00402
61	25·03	32·94	0·00402
81	30·64	27·33	0·00403
101	35·35	22·62	0·00406
131	40·94	17·03	0·00406
161	45·15	12·82	0·00407

$K = 0·00926$
Wiederholt $K = 0·00967$
Mittelwert $K = 0·00945$

0·02065 Mol KJ pro Liter.
$a = 55·57$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
5	7·13	48·44	0·01192
10	13·39	42·18	0·01197
15	18·90	36·67	0·01203
20	23·62	31·95	0·01202
30	31·34	24·23	0·01202
40	37·16	18·41	0·01200
51	42·09	13·48	0·01206
60	45·15	10·42	0·01212
80	49·68	5·89	0·01218

$K = 0·02772$
Wiederholt $K = 0·02802$
Mittelwert $K = 0·02787$

0·0308 Mol KJ pro Liter.
$a = 54·86$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
5	9·81	45·05	0·01712
10	18·24	36·62	0·01756
15	24·57	30·29	0·01720
20	30·10	24·76	0·01728
25	34·72	20·14	0·01740
30	38·28	16·58	0·01732
40	43·68	11·81	0·01728
50	47·44	7·42	0·01738

$K = 0·0399$
Wiederholt $K = 0·0421$
Mittelwert $K = 0·0410$

0·0368 Mol KJ pro Liter.
$a = 55·93$.

t	x	$a-x$	0·4343 K
5	11·78	44·15	0·02054
10	21·05	34·88	0·02050
15	28·30	27·63	0·02041
20	34·05	21·88	0·02037
25	38·59	17·34	0·02034
35	45·04	10·89	0·02030
45	49·02	6·91	0·02018

$K = 0·0469$
Wiederholt $K = 0·0483$
Mittelwert $K = 0·0476$

dass mit 200 Bewegungen in der Minute die maximale Schüttelwirksamkeit erreicht ist. In allen Versuchen wurden den Flaschen 300 bis 400 Bewegungen in der Minute gegeben.

Tabelle 6.

	C_{KJ} in Mol pro Liter	Geschwindigkeitskonstante K	$\frac{K}{C_{KJ}}$
1.	0·00699	0·00945	1·35
2.	0·01032	0·01393	1·35
3.	0·02065	0·02787	1·35
4.	0·02317	0·03088	1·33
5.	0·03082	0·04100	1·33
6.	0·03684	0·04761	1·29

VI. Verhältnis zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Jodionkonzentration.

Zur Beobachtung des Einflusses der Vermehrung der Katalysatormenge wurden noch mehrere andere Versuche angestellt, in welchen verschiedene Jodkaliumkonzentrationen benutzt wurden. Die Resultate dieser Experimente ersieht man aus den Tabellen 3 und 5. Die wiederholten Versuche wurden mit andern *KJ*- und H_2O_2-Präparaten einige Monate später angestellt.

Tabelle 6, welche die Versuche der Tabellen 3 und 5 enthält, zeigt das Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Jodkaliumkonzentration. Die Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten und Jodkaliumkonzentrationen, also die Werte $\frac{K}{C_{KJ}}$ in der dritten Kolumne sind konstant. Wir können daher sagen, dass bei diesem Salz die Reaktionsgeschwindigkeit und damit hier auch die katalytische Wirkung der Jodidkonzentration direkt proportional ist.

Um zu sehen, ob diese Beziehung auch noch für andere Jodide gilt, wurden Versuche mit den Jodiden von Natrium, Ammonium und Kadmium angestellt. Die Tabellen 7, 8 und 9 enthalten die experimentellen Resultate beim Gebrauch verschiedener Konzentrationen dieser Salze.

In diesen Versuchen wurde das Jodkadmium von Kahlbaum verwendet. Das umkristallisierte Salz gab dasselbe Resultat, wie das direkt von Kahlbaum bezogene. Das Jodnatrium war Mercks reinstes Präparat, das Jodammonium wurde von Merck bezogen und umkristallisiert.

In Tabelle 10 ist das Verhältnis zwischen der katalytischen Wirkung eines jeden der verschiedenen benutzten Jodide und den ent-

Tabelle 7.

Katalytische Wirkung von Jodnatrium.

1. 0·00616 Mol NaJ pro Liter. $a = 60·71$.

t	x	$a-x$	$0·4343\,K$
15	6·94	53·77	0·00351
32	13·94	46·77	0·00354
52	21·04	39·67	0·00355
70	26·56	34·15	0·00357
99	33·87	26·84	0·00358
132	40·39	20·42	0·00359
195	48·54	12·16	0·00353

$K = 0·00813$

2. 0·00921 Mol NaJ pro Liter. $a = 60·77$.

t	x	$a-x$	$0·4343\,K$
11	7·43	53·34	0·00515
21	13·52	47·25	0·00521
34	20·38	40·39	0·00522
50	27·55	33·22	0·00525
70	34·71	26·05	0·00525
95	41·34	19·43	0·00521
132	48·29	12·48	0·00521

$K = 0·01199$

3. 0·01226 Mol NaJ pro Liter. $a = 60·43$.

t	x	$a-x$	$0·4343\,K$
7	6·51	53·92	0·00706
16	13·81	46·62	0·00704
26	20·78	39·65	0·00704
38	27·86	32·57	0·00706
53	34·92	25·51	0·00707
70	41·05	19·38	0·00705
132	53·18	7·25	0·00698

$K = 0·01621$

4. 0·0184 Mol NaJ pro Liter. $a = 56·76$.

t	x	$a-x$	$0·4343\,K$
4	5·22	51·54	0·01050
10	12·12	44·64	0·01044
16	18·09	38·67	0·01042
23	24·11	32·65	0·01044
35	32·47	24·29	0·01053
49	39·46	17·30	0·01053
69	48·14	8·62	0·01055

$K = 0·02419$

5. 0·02452 Mol NaJ pro Liter. $a = 55·91$.

t	x	$a-x$	$0·4343\,K$
4	6·71	49·20	0·01388
8	12·62	43·29	0·01389
13	19·03	36·88	0·01390
19	25·42	30·49	0·01386
26	31·53	24·38	0·01387
35	37·61	18·30	0·01386
49	44·15	11·76	0·01382

$K = 0·03195$

6. 0·03060 Mol NaJ pro Liter. $a = 56·89$.

t	x	$a-x$	$0·4343\,K$
4	8·39	48·50	0·01733
8	15·41	41·48	0·01716
13	22·90	33·99	0·01720
19	29·92	26·97	0·01706
26	36·38	20·51	0·01704
35	42·56	14·33	0·01711
47	47·96	8·93	0·01711

$K = 0·03947$

7. 0·0368 Mol NaJ pro Liter. $a = 57·58$.

t	x	$a-x$	$0·4343\,K$
4	10·17	47·31	0·02113
8	18·41	39·07	0·02095
12	25·24	32·24	0·02093
16	30·83	26·65	0·02086
23	38·33	19·15	0·02076
35	46·67	10·81	0·02073

$K = 0·0481$

sprechenden Konzentrationen derselben enthalten. Man sieht, dass für die Werte $\frac{K'}{C_{NaJ}}$ und $\frac{K''}{C_{NH_4J}}$ Konstantenserien erhalten wurden, die

Tabelle 8.

Katalytische Wirkung von Jodammonium.

t	x	$a-x$	$0.4343\,K$
1. 0·00820 Mol NH_4J pro Liter.			
$a = 55·73$.			
11	6·54	49·19	0·00493
22	12·32	43·41	0·00493
34	19·71	36·02	0·00492
49	23·54	32·19	0·00487
72	30·93	24·80	0·00488
101	37·90	17·83	0·00490
151	45·60	10·13	0·00490
			$K = 0·01128$
			Wiederholt $K = 0·01128$
2. 0·01344 Mol NH_4J pro Liter.			
$a = 61·25$.			
6	5·97	55·28	0·00745
15	14·47	46·78	0·00781
23	20·78	40·47	0·00783
33	27·47	33·78	0·00790
45	34·27	26·98	0 00791
64	42·44	18·81	0·00801
93	50·22	11·03	0·00801
			$K = 0·01807$
3. 0·02033 Mol NH_4J pro Liter.			
$a = 49·48$.			
6	7·50	41·98	0·01190
12	13·69	35·79	0·01172
18	19·15	30·33	0·01181
27	25·58	23·90	0·01170
38	31·71	17·77	0·01170
57	38·74	10·74	0·01164
			$K = 0·02706$
			Wiederholt $K = 0·02685$
			Mittelwert $K = 0·02697$

t	x	$a-x$	$0.4343\,K$
4. 0·02656 Mol NH_4J pro Liter.			
$a = 47·49$.			
4	6·52	40·97	0·01603
8	12·05	35·44	0·01589
13	18·14	29·35	0·01608
20	24·71	22·78	0·01596
28	30·40	17·09	0·01586
39	35·96	11·53	0·01577
57	41·26	6·23	0·01550
			$K = 0·03656$
			Wiederholt $K = 0·03449$: $K = 0·03636$
			$K = 0·03664$: $K = 0·03449$
			Mittelwert $K = 0·03572$
5. 0·03184 Mol. NH_4J pro Liter.			
$a = 59·10$.			
3·0	7·19	51·91	0·01877
6·5	14·48	44·62	0·01878
10·0	20·74	38·36	0·01877
15·0	28·09	31·01	0·01867
21·0	34·88	24·22	0·01845
28·0	41·17	17·93	0·01850
			$K = 0·04296$
			Wiederholt $K = 0·0435$: $K = 0·0428$
			Mittelwert $K = 0·04307$
6. 0·0395 Mol NH_4J pro Liter.			
$a = 61·46$.			
2	6·27	55·19	0·02335
5	14·73	46·73	0·02380
8	21·73	39·73	0·02369
12	29·67	31·79	0·02386
17	37·27	24·19	0·02382
23	43·98	17·48	0·02374
34	52·01	9·45	0·02392
			$K = 0·0547$
			Wiederholt $K = 0·0553$: $K = 0·0488$
			$K = 0·0519$: $K = 0·0544$
			Mittelwert $K = 0·0529$

ungefähr denselben Wert ergeben, wie er für $\frac{K}{C_{KJ}}$ erhalten wurde. Wir können daher sagen, dass auch für Natrium- und Ammoniumjodid die katalytische Wirkung der gewöhnlichen Konzentration dieser Salze direkt proportional ist. Mit Kadmiumjodid dagegen ist dies nicht der Fall, da der Wert $\frac{K'''}{C_{1/2\,CdJ_2}}$ nicht

Tabelle 9.

Katalytische Wirkung von Jodkadmium.

1. CdJ_2 = 0·00976 Äquiv. pro Liter.
a = 55·66.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
13	6·53	49·13	0·00417
46	19·97	35·69	0·00420
67	26·42	29·24	0·00417
99	34·07	21·59	0·00416
133	39·94	15·72	0·00413
187	46·08	9·58	0·00409

K = 0·00955
Wiederholt K = 0·00940: K = 0·00949
K = 0·00944. Mittelwert K = 0·00947

2. CdJ_2 = 0·01285 Äquiv. pro Liter.
a = 53·49.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
11	6·59	46·90	0·00518
21	11·93	41·56	0·00522
36	18·83	34·66	0·00523
56	26·26	27·23	0·00523
84	33·90	19·59	0·00519
140	43·38	10·11	0·00517
211	49·03	4·46	0·00511

K = 0·01195
Wiederholt K = 0·01193
Mittelwert K = 0·01194

3. CdJ_2 = 0·02070 Äquiv. pro Liter.
a = 54·71.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
7	6·09	48·62	0·00733
16	13·16	41·55	0·00748
25	19·54	35·17	0·00768
36	25·76	28·95	0·00768
52	32·63	22·08	0·00758
70	38·65	16·06	0·00761
97	44·48	10·23	0·00751

K = 0·01738
Wiederholt K = 0·01706
Mittelwert K = 0·01722

4. CdJ_2 = 0·03114 Äquiv. pro Liter.
a = 54·47.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
5	6·26	48·21	0·01062
12	13·49	40·98	0·01030
19	19·75	34·72	0·01030
27	26·11	28·36	0·01050
38	32·50	21·97	0·01038
52	38·77	15·70	0·01039
70	44·12	10·35	0·01030
95	48·51	5·96	0·01012

K = 0·02385
Wiederholt K = 0·02383
Mittelwert K = 0·02384

5. CdJ_2 = 0·0389 Äquiv. pro Liter.
a = 46·49.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
5	6·11	40·38	0·01222
10	11·32	35·17	0·01211
18	18·38	28·11	0·01213
27	24·62	21·87	0·01213
39	30·85	15·64	0·01213
56	36·61	9·88	0·01200

K = 0·02790
Wiederholt K = 0·02802: K = 0·02797
Mittelwert K = 0·02796

6. CdJ_2 = 0·0461 Äquiv. pro Liter.
a = 46·47.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
4	5·57	40·90	0·01383
10	12·58	33·89	0·01371
17	19·35	27·12	0·01376
27	26·75	19·72	0·01379
38	32·57	13·90	0·01379
56	38·36	8·11	0·01354

K = 0·03163
Wiederholt K = 0·03121
Mittelwert K = 0·03142

7. CdJ_2 = 0·0547 Äquiv. pro Liter.
a = 50·31.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
4	6·72	43·59	0·01558
8	12·62	37·69	0·01525
14	19·94	30·37	0·01571
21	26·22	24·09	0·01523
29	32·31	18·10	0·01531
40	37·64	12·67	0·01497
58	43·30	7·01	0·01476

K = 0·03514
Wiederholt K = 0·0349: K = 0·03471
Mittelwert K = 0·03492

8. CdJ_2 = 0·0636 Äquiv. pro Liter.
a = 51·99.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
4	7·43	44·56	0·01675
10	16·61	35·38	0·01672
15	22·69	29·30	0·01661
21	28·58	23·41	0·01650
30	35·37	16·62	0·01651
45	42·42	9·57	0·01634

K = 0·03815
Wiederholt K = 0·03869
Mittelwert K = 0·03842

9. $CdJ_2 = 0{\cdot}0842$ Äquiv. pro Liter.
$a = 51{\cdot}33$.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
4	8·81	42·52	0·02045
8	15·92	35·41	0·02016
13	23·26	28·07	0·02016
19	29·88	21·45	0·01994
27	36·34	14·99	0·01980
39	42·16	9·17	0·01918

$K = 0{\cdot}0459$

Wiederholt $K = 0{\cdot}0451$; $K = 0{\cdot}0449$

Mittelwert $K = 0{\cdot}04532$

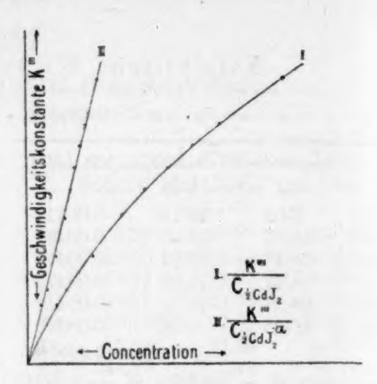


Fig. 4.

Tabelle 10.

	C_{NaJ} in Mol pro Liter	Geschwindigkeits-konstante K'	$\frac{K'}{C_{NaJ}}$
1.	0·00616	0·00813	1·31
2.	0·00921	0·01199	1·29
3.	0·01256	0·01621	1·30
4.	0·01840	0·02419	1·31
5.	0·02452	0·03195	1·32
6.	0·03060	0·03947	1·30
7.	0·03678	0·04810	1·32

	C_{NH_4J} in Mol pro Liter	Geschwindigkeits-konstante K''	$\frac{K''}{C_{NH_4J}}$
1.	0·00820	0·01128	1·38
2.	0·01344	0·01807	1·35
3.	0·02033	0·02697	1·33
4.	0·02656	0·0357	1·35
5.	0·03184	0·0431	1·35
6.	0·03947	0·0529	1·34

	$C_{1/2\,CdJ_2}$ in Äquiv. pro Liter	Geschwindigkeits-konstante K'''	$\frac{K'''}{C_{1/2\,CdJ_2}}$
1.	0·00976	0·00947	0·970
2.	0·01285	0·01194	0·929
3.	0·02072	0·01722	0·831
4.	0·03114	0·02384	0·765
5.	0·0389	0·02796	0·720
6.	0·0461	0·03142	0·682
7.	0·0547	0·03492	0·639
8.	0·0636	0·0384	0·604
9.	0·0842	0·0453	0·540

konstant ist, wie von Kurve I, Fig. 4 graphisch dargestellt ist. Wir wissen nun aber, dass nach der elektrolytischen Ionentheorie die drei

Alkalisalze in ihren Lösungen nahezu völlig dissoziiert sind, und dass überhaupt in den angewandten Konzentrationen bei allen dreien die Dissoziation in sehr annähernd demselben Betrage stattfindet. Dagegen ist bekanntlich eine Lösung von Jodkadmium verhältnismässig wenig dissoziiert. Es ist also leicht erklärlich, dass die Alkalisalze sich katalytisch anders benehmen als das Kadmiumsalz, wenn nämlich die katalytische Wirkung der Jodidlösung direkt proportional ihrem Gehalte an Jodionen gesetzt wird. Daher ist die katalytische Wirkung der Alkalisalze direkt proportional ihrer gewöhnlichen Konzentration, bei dem wenig dissoziierten Jodkadmium dagegen ist die Konzentration des Jodions und daher auch die katalytische Wirkung nicht der gesamten Konzentration des Jodids proportional. Ist aber die Annahme richtig, dass im wesentlichen die katalytische Wirkung von der Konzentration des Jodions abhängt, so muss nicht nur bei den Alkalijodiden, sondern auch annähernd beim Jodkadmium der Ausdruck:

$$\frac{\text{Geschwindigkeitskonstante}}{\text{Jodidkonzentration} \times \text{Dissoziationsgrad}}$$

unabhängig von der Konzentration eine Konstante sein. Dies wird in der Tat durch umstehende Tabelle 11 bewiesen, wo wir den Dissoziationsgrad α der Jodide nach den Zahlen von Kohlrausch-Holborn aus der elektrischen Leitfähigkeit der Jodide berechnet haben[1]).

Aus Tabelle 11 ergibt sich in der Tat eine gute Proportionalität zwischen der elektrolytisch dissoziierten Menge des Jodids und seiner katalytischen Wirkung. Auch ist die katalytische Wirkung des Jodions im Jodkalium (1·44) gleich der katalytischen Wirkung der Jodionen im Jodnatrium (1·45) und im Jodammonium (1·48), gerade so wie etwa die gleiche Menge $H^{\cdot}$-Ion in verdünnter Salzsäure den Zucker ebenso

[1]) Da keine experimentellen Daten für die molekulare Leitfähigkeit von Jodammoniumlösungen von der benutzten Konzentration in der Literatur vorhanden sind, wurde die Leitfähigkeit von Chlorammoniumlösungen benutzt, da man annehmen konnte, dass der Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Salze innerhalb experimenteller Fehler liegen würde. Nach einer Privatmitteilung von Prof. Bredig hat dieser vor Jahren auch die molekulare Leitfähigkeit Λ_v des Jodammoniums gemessen. Er fand bei 25° Λ_v in reziproken Ohms:

bei v =	32	64	128	256	512	1024
NH_4Cl	135·1	138·9	142·1	144·4	146·0	147·6
NH_4J	136·3	140·1	143·1	145·1	146·8	148·1

Da der Unterschied der beiden Salzleitfähigkeiten gleich ist dem bekannten Unterschied in der Beweglichkeit ihrer Anionen, so können wir nach diesen Messungen den Dissoziationsgrad α des Jodammoniums unbedenklich gleich dem des Chlorammoniums setzen.

Tabelle 11.

KJ. ($\Lambda_\infty = 151{\cdot}3$).

	Mol KJ pro Liter	Λ_v	α	K	$\frac{K}{C_{KJ}.\alpha}$
1.	0·00699	145	95·7	0·00945	1·41
2.	0·01032	143	94·5	0·01393	1·43
3.	0·02065	139	92·0	0·02787	1·47
4.	0·02317	138·5	91·6	0·03088	1·46
5.	0·03082	137	90·6	0·04101	1·46
6.	0·0368	136	90·1	0·04761	1·43
				Mittelwert	1·44

NaJ. ($\Lambda_\infty = 128{\cdot}6$).

	Mol NaJ pso Liter	Λ_v	α	K'	$\frac{K'}{C_{NaJ}.\alpha}$
1.	0·00616	121	93·9	0·00813	1·41
2.	0·00921	119	92·5	0·01199	1·41
3.	0·01226	118	91·5	0·01621	1·45
4.	0·01840	116	90·0	0·02419	1·46
5.	0·02452	114	88·8	0·03195	1·47
6.	0·03060	113	87·8	0·0395	1·47
7.	0·0368	112	86·9	0·0481	1·50
				Mittelwert	1·45

NH_4Cl. ($\Lambda_\infty = 150{\cdot}3$).

	Mol NH_4J pro Liter	Λ_v	α	K''	$\frac{K''}{C_{NH_4J}.\alpha}$
1.	0·00820	141·8	94·3	0·01128	1·47
2.	0·01344	139·7	92·6	0·01807	1·45
3.	0·02033	137·6	91·6	0·02697	1·45
4.	0·02656	136	90·6	0·03572	1·49
5.	0·03184	135	89·8	0·0431	1·51
6.	0·0395	133·5	88·9	0·0529	1·51
				Mittelwert	1·48

CdJ_2. ($\Lambda_\infty = 142$).

	Äquiv. CdJ_2 pro Liter	Λ_v	α	K'''	$\frac{K'''}{C_{1/2\,CdJ_2}.\alpha}$
1.	0·00976	77·6	54·8	0·00947	1·77
2.	0·01285	72·5	51·2	0·01194	1·81
3.	0·02072	63·1	44·6	0·01722	1·87
4.	0·03114	56·0	39·6	0·02384	1·94
5.	0·0389	52·0	36·7	0·02796	1·96
6.	0·0461	48·9	34·5	0·03142	1·97
7.	0·0547	45·7	32·3	0·03494	1·98
8.	0·0636	43·4	30·7	0·03842	1·97
9.	0·0842	39·4	27·8	0·04532	1·94
				Mittelwert	1·91

schnell invertiert, wie in verdünnter Salpetersäure. Mit Jodkadmium bekommt man auch eine Konstante, wie von Fig. 4, Kurve II, graphisch

dargestellt ist. Dass diese Konstante für Jodkadmium höher ist (1·91), hat wohl darin seinen Grund, dass wir wegen Komplexbildung und stufenweiser Dissoziation in $\alpha = \frac{\Lambda v}{\Lambda_\infty}$ beim Jodkadmium kein absolutes, sondern nur ein annäherndes relatives Mass für die Jodionkonzentration besitzen[1]).

Die gewonnenen Resultate rechtfertigen die Annahme, dass die katalytische Wirkung direkt proportional der Konzentration des Jodions in der Lösung ist. Fernere quantitative Beweise wurden durch folgende Versuche erhalten:

VII. Einfluss des Zusatzes von Stoffen, welche mit den Jodionen Komplexe bilden.

Wenn man einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium Stoffe zusetzt, die mit den Jodionen Komplexe bilden, dann wird nach unserer Theorie die katalytische Wirkung oder Reaktionsgeschwindigkeit vermindert werden, und die Verminderung wird direkt proportional der Menge des verschwundenen Jodions sein. Natürlich wird hierbei vorausgesetzt, dass das entstehende komplexe Ion keine erhebliche katalytische Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd ausübt. Ein Beispiel für die Verminderung der Jodionmenge ist der Fall, in welchem zu einer Jodkaliumlösung Jod hinzugegeben wird[2]). Durch diesen Zusatz geht ein Teil des Jodions in ein komplexes Ion J'_3 über. Aus der schönen Arbeit von Jakowkin[3]) wissen wir sogar auch, wieviel Jodkalium neben der komplexen Verbindung KJ_3 noch bei gegebenem Jodzusatz frei übrig bleibt. Machen wir nun die Annahme, dass nur das freie KJ und nicht das komplexe KJ_3 katalytisch auf H_2O_2 wirkt, so können wir aus den Zahlen von Jakowkin voraus berechnen, wieviel freies Jodkalium nach dem Jodzusatz noch übrig und katalytisch wirksam bleibt.

Wenn wir nun eine Reihe von Versuchen ausführen zur Bestimmung der katalytischen Wirkung von Jodkaliumlösung, in welcher Jod aufgelöst ist, auf eine Wasserstoffsuperoxydlösung, so können wir einerseits aus der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten die Konzentration des in der Lösung befindlichen freien KJ berechnen; denselben Wert für KJ müssen wir anderseits aus den Jakowkinschen Versuchen erhalten. Es wurden Versuche derart angestellt (Tabelle 12), dass bei konstanter Konzentration von Jodkalium verschiedene Mengen

[1]) Vergl. Hittorf nach Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 617.
[2]) Vergl. Le Blanc und Noyes, Diese Zeitschr. **6**, 401 (1890).
[3]) Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896).

Tabelle 12.
Zusatz von Jod.

t	x	$a-x$	$0.4343\,K$
1. 0·0313 Mol. KJ pro Liter			
0·002985 „ J_2 „ „			
	$a = 55·95$		
4	7·74	48·21	0·01618
8	14·45	41·50	0·01622
14	22·77	33·18	0·01621
21	30·22	25·73	0·01607
29	36·75	19·20	0·01602
39	42·48	13·47	0·01586
54	48·13	7·82	0·01583
			$K = 0·0370$
2. 0·0313 Mol. KJ pro Liter			
0·00625 „ J_2 „ „			
	$a = 54·87$		
4	6·99	47·88	0·01483
9	14·37	40·50	0·01466
15	21·64	33·23	0·01453
22	28·57	26·30	0·01452
31	35·36	19·51	0·01450
44	42·28	12·59	0·01450
61	47·76	7·11	0·01452
			$K = 0·03362$
3. 0·0313 Mol. KJ pro Liter			
0·00840 „ J_2 „ „			
	$a = 55·69$		
4	6·48	49·21	0·01338
8	12·31	43·38	0·01350
13	18·43	37·26	0·01328
19	24·74	30·95	0·01336
27	31·59	24·10	0·01340
38	38·73	16·96	0·01350
55	45·96	9·73	0·01365
			$K = 0·03094$
4. 0·0313 Mol. KJ pro Liter			
0·0108 „ J_2 „ „			
	$a = 56·08$		
5	7·16	48·92	0·01186
12	15·64	40·44	0·01183
19	22·64	33·44	0·01182
29	30·52	25·56	0·01177
41	37·43	18·65	0·01166
58	44·25	11·83	0·01167
81	49·51	6·57	0·01150
			$K = 0·02701$
5. 0·0313 Mol. KJ pro Liter			
0·01355 „ J_2 „ „			
	$a = 55·69$		
5	6·44	49·25	0·01068
10	12·20	43·49	0·01074
16	18·00	37·69	0·01060
24	24·78	30·91	0·01065
34	31·41	24·28	0·01061
50	39·26	16·43	0·01060
75	46·68	9·01	0·01055
			$K = 0·02448$
			Wiederholt $K = 0·02392$
			Mittelwert $K = 0·02419$
6. 0·0313 Mol. KJ pro Liter			
0·02245 „ J_2 „ „			
	$a = 55·91$		
6	7·10	48·81	0·00983
15	15·96	39·95	0·00973
23	22·52	33·39	0·00973
33	29·28	26·63	0·00976
45	35·55	20·36	0·00975
67	43·40	12·51	0·00971
86	47·74	8·17	0·00971
			$K = 0·02245$

Tabelle 13.
0·0313 Mol KJ pro Liter.

v	x_1	K_1
70·93	0·07087	0·001385
82·76	0·06518	0·001391
100·3	0·06022	0·001402
115·5	0·05746	0·001406
152·4	0·05280	0·001396
221·9	0·04829	0·001364
349·3	0·04628	0·001355
	Mittelwert	0·001386

Jod zugegeben wurden. Das Jod (resublimiert) wurde zunächst in der Jodkaliumlösung aufgelöst und ein ccm dieser Lösung zu der Wasserstoffsuperoxydlösung in der üblichen Weise hinzugesetzt. Wie sich aus Tabelle 12 ergibt, sind auch in diesem Falle, wo Jod vorhanden ist, Konstanten für die erste Ordnung der Reaktion erhalten worden.

Zu der Berechnung der in Lösung befindlichen Jodkaliummenge wurden die Daten der Tabelle 13 der Jakowkinschen Arbeit entnommen. In Tabelle 13 bedeutet:

x_1 = freies Jod.

v = Volumen der wässerigen Lösung in Litern, welches ein Grammmolekül Jod enthält.

a_1 = Grammmoleküle KJ im Volumen v.

Wenn nun in der Lösung das Gleichgewicht:

$$KJ + J_2 \rightleftarrows KJ_3$$

herrscht, dann sind, abgesehen von der elektrolytischen Dissoziation, im Volumen v frei vorhanden $(1 - x_1)$ Grammmoleküle des Komplexes und $(a_1 - 1 + x_1)$ Grammmoleküle KJ. Mit Anwendung des Gesetzes der Massenwirkung erhalten wir:

$$K_1 = \frac{(a_1 - 1 + x_1)x_1}{v(1 - x_1)}.$$

In der folgenden Tabelle 14 sehen wir, wie, entsprechend unserer Theorie, die katalytische Wirkung der Jodkaliumlösung durch Jodzusatz in diesen Versuchen vermindert wird. Wir können nun auch aus der übrig gebliebenen katalytischen Wirkung berechnen, wieviel Jodkalium noch frei in der Lösung übrig ist, und diese aus unsern katalytischen Versuchen bestimmten Jodkaliummengen mit den aus Jakowkins Verteilungsversuchen berechneten vergleichen: Wie man sieht, stimmen diese in den beiden letzten Kolumnen (Tabelle 14) enthaltenen beiden Zahlenreihen vorzüglich miteinander überein.

Tabelle 14.

	Mol. KJ pro Liter	Mol. J_2 pro Liter	K gefunden	Aktives KJ nach Katalyse gefunden	Aktives KJ nach Jakowkin berechnet
	0·0313	0·0000	0·04145	—	—
1.	0·0313	0·002985	0·03698	0·0279	0·0285
2.	0·0313	0·00625	0·03362	0·0250	0·0251
3.	0·0313	0·00840	0·03094	0·0230	0·0230
4.	0·0313	0·01080	0·02701	0·0200	0·0210
5.	0·0313	0·01355	0·02419	0·0180	0·0173
6.	0·0313	0·01563	0·02245	0·0167	0·0169

Ebenso wie durch Jodzusatz kann man die Konzentration des Jodions im Jodkalium auch dadurch vermindern, dass man dieselben durch Zusatz von Quecksilberjodid in die Anionen komplexer Quecksilberjodwasserstoffsäuren[1]) überführt. Nach dem Satze, dass die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im wesentlichen nur von dem Jodion bewirkt wird, muss also auch Zusatz von Quecksilberjodid die katalytische Wirkung von Jodkaliumlösungen vermindern.

Um diese Folgerung der Theorie experimentell zu prüfen, wurde also eine weitere Reihe von Versuchen ausgeführt, in welchen zu gleichen Mengen von KJ wechselnde Mengen HgJ_2 zugesetzt wurden. Das HgJ_2[2]) (Kahlbaum) wurde zunächst in der Jodkaliumlösung aufgelöst und dann 1 ccm dieser Lösung der Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt. Tabelle 15 enthält die Resultate der verschiedenen Versuche. Auch hier, ebenso wenig wie im vorigen Fall beim Jod, übt der Zusatz von HgJ_2 zu der Lösung keinen Einfluss auf die Reaktionsordnung aus, da konstante Werte für eine monomolekulare Reaktion erhalten werden. Tabelle 16 zeigt, wie die katalytische Wirkung abnimmt mit der Zunahme der hinzugefügten Jodquecksilbermenge.

Tabelle 15.

Zusatz von HgJ_2.

t	x	$a-x$	$0.4343\,K$	t	x	$a-x$	$0.4343\,K$
1.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·00205 „ HgJ_2 pro Liter			2.	0·0313 Mol. KJ pro Liter 0·00397 „ HgJ_2 pro Liter		
	$a = 50·30$				$a = 56·19$		
4	6·81	43·39	0·01580	4	6·80	49·39	0·01403
8	12·64	37·66	0·01571	9	14·38	41·81	0·01427
13	19·11	31·19	0·01597	15	21·70	34·49	0·01413
21	26·91	23·39	0·01583	22	28·68	27·51	0·01410
30	33·38	16·92	0·01577	31	35·59	20·60	0·01406
42	39·28	11·02	0·01570	44	42·59	13·60	0·01400
			$K = 0·0364$	57	47·17	9·02	0·01394
							$K = 0·03241$

[1]) Die Art dieser Anionen ist inzwischen von Abegg und Sherrill in einer Arbeit aus dem Breslauer Chemischen Institut näher besprochen worden. Diese Zeitschr. **43**, 720 (1903). Ihre Ergebnisse stehen mit den unsrigen in guter Übereinstimmung.

[2]) Ein Versuch zur Bestimmung des Einflusses von HgJ_2 auf H_2C_2 zeigte, dass das H_2O_2 auch durch HgJ_2 allein langsam zersetzt wurde, aber so langsam, dass man diese Zersetzung als ausserordentlich langsam vernachlässigen konnte.

3. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·00547 „ HgJ_2 pro Liter
$a = 54·82$

t	x	$a-x$	$0·4343\ K$
5	7·30	47·52	0·01242
11	14·84	39·99	0·01246
17	21·12	33·70	0·01244
25	28·06	26·76	0·01246
47	40·50	14·50	0·01241
63	45·68	9·14	0·01235
			$K = 0·02860$

4. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·00798 „ HgJ_2 pro Liter
$a = 56·25$

t	x	$a-x$	$0·4343\ K$
6	7·39	48·86	0·01020
12	13·55	42·70	0·00998
19	20·25	36·00	0·01020
28	27·00	29·25	0·01014
39	33·55	22·70	0·01011
54	40·20	16·05	0·01009
81	47·51	8·74	0·00998
			$K = 0·02326$

5. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·01017 „ HgJ_2 pro Liter
$a = 54·28$

t	x	$a-x$	$0·4343\ K$
17	14·70	39·58	0·00806
25	20·30	33·98	0·00813
36	26·51	27·77	0·00808
49	32·42	21·86	0·00806
69	39·14	15·14	0·00804
94	44·62	9·66	0·00798
			$K = 0·01856$

6. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·01078 „ HgJ_2 pro Liter
$a = 55·45$

t	x	$a-x$	$0·4343\ K$
8	7·38	48·07	0·00776
17	14·43	41·02	0·00770
26	20·57	34·88	0·00774
37	26·71	28·74	0·00771
50	32·69	22·76	0·00773
104	46·49	8·96	0·00761
			$K = 0·01775$

7. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·01161 „ HgJ_2 pro Liter
$a = 52·83$

t	x	$a-x$	$0·4343\ K$
17	12·92	39·91	0·00728
27	19·07	33·76	0·00720
39	25·16	27·67	0·00720
54	31·19	21·64	0·00718
74	37·23	15·60	0·00716
94	41·52	11·31	0·00712
			$K = 0·01655$

8. 0·0313 Mol KJ pro Liter
0·01315 „ HgJ_2 pro Liter
$a = 54·95$

t	x	$a-x$	$0·4343\ K$
8	6·08	48·87	0·00638
18	12·68	42·27	0·00633
30	19·44	35·51	0·00632
44	25·91	29·04	0·00630
60	31·91	23·04	0·00629
86	39·15	15·80	0·00629
123	45·58	9·37	0·00625
			$K = 0·01453$

Tabelle 16.

	Mol. KJ pro Liter	Mol. HgJ_2 pro Liter	Geschwindigkeits-konstante K
	0·0313	0·0000	0·0415
1.	0·0313	0·00205	0·0364
2.	0·0313	0·00397	0·0324
3.	0·0313	0·00547	0·0286
4.	0·0313	0·00798	0·0233
5.	0·0313	0·01017	0·01856
6.	0·0313	0·01078	0·01775
7.	0·0313	0·01161	0·01665
8.	0·0313	0·01315	0·01453

Die Annahme, dass der Zusatz eines Stoffes, welcher Komplexe mit den Jodionen bildet, die katalytische Wirkung

vermindert, wurde also erstens quantitativ bewiesen durch Zusatz von Jod und zweitens qualitativ durch Zusatz von HgJ_2 zu der Jodkaliumlösung.

Wie aus den vorstehenden Versuchen ersichtlich ist, ermöglicht dies Verfahren eine genaue Bestimmung der Jodionen in Lösungen, wenn letztere keine andern Stoffe enthalten, durch die Wasserstoffsuperoxyd katalysiert oder die katalytische Wirkung der Jodionen auf das Wasserstoffsuperoxyd gehemmt werden könnte. Auch ist die Anwendbarkeit einer solchen katalytischen Jodionenbestimmung dadurch beschränkt, dass sie nur in annähernd neutraler Lösung ausführbar ist, da Alkali, wie wir sogleich sehen werden, hemmend wirkt, und ein Säureüberschuss die bekannte andere Reaktion:

$$2H^{\cdot} + H_2O_2 + 2J' = 2H_2O + J_2$$

in den Vordergrund bringt.

VIII. Einfluss des Zusatzes von Alkali.

Versuche mit konstanter Jodkaliumkonzentration und wechselnden Alkalimengen wurden ausgeführt zur Ermittlung des Einflusses von Alkali auf diese Reaktion: Das benutzte Alkali ($NaOH$) war hergestellt, indem man reines Natrium mit „Leitfähigkeitswasser", welches von einer Wasserstoffatmosphäre bedeckt war, in Berührung kommen liess. Bei der Ausführung des Versuchs wurde das Wasserstoffsuperoxyd zunächst in die Reaktionsflasche gegeben, die richtige Menge Natronlauge mittels einer Pipette und das Jodkalium in der üblichen Weise hinzugefügt. In diesen Versuchen wird die Lösung bei Anwesenheit von freiem Jod nicht gefärbt. Eine Reihe von fünf Experimenten wurde ausgeführt (Tabelle 17). Da man keine Konstante in Gegenwart des Alkalis erhielt, wurde die Zeit Θ, in welcher 50% des Wasserstoffsuperoxyds zersetzt wurden, zur Vergleichung der verschiedenen Versuche benutzt. Aus Tabelle 18 ergibt sich, dass mit Steigerung der vorhandenen Alkalimenge die katalytische Wirkung des Jodids abnimmt. Gleichzeitig hört die Gültigkeit der kinetischen Gleichung erster Ordnung auf. Diese Erscheinung wurde auch bei der Kontaktwirkung der Metalle auf Wasserstoffsuperoxyd von Bredig und seinen Mitarbeitern[1]) beobachtet und dürfte, wenigstens zum Teil, auf die saure Natur des Wasserstoffsuperoxyds zurückzuführen sein. Gleichzeitig ist natürlich auch noch ein Einfluss des Alkalis auf die Hydrolyse des intermediär gebildeten Hypojodits (siehe später) vorhanden.

---

[1]) Bredig und Müller von Berneck, Diese Zeitschr. **31**, 296 (1899). — Bredig und Reinders, Diese Zeitschr. **37**, 324 (1901). — Calvert, ebenda **38**, 513 (1901).

Tabelle 17.

Einfluss von Alkali.

1. 0·138 Mol. KJ pro Liter
0·0388 „ $NaOH$ pro Liter
0·242 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·43$

t	x
4·5	20·28
9·5	30·14
19·5	37·93
39·5	43·64
72·5	48·18
129·5	50·72

$\Theta = 7$

2. 0·138 Mol. KJ pro Liter
0·0775 „ $NaOH$ pro Liter
0·242 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·34$

t	x
4·5	12·03
9·5	18·99
19·5	26·41
39·5	33·89
93·5	42·35
129·5	45·01

$\Theta = 17·4$

3. 0·139 Mol. KJ pro Liter
0·0961 „ $NaOH$ pro Liter
0·243 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·57$

t	x
5	8·84
10	14·19
23	22·32
39	28·14
67	34·31
108	39·57
138	42·17

$\Theta = 30·0$

4. 0·140 Mol. KJ pro Liter
0·150 „ $NaOH$ pro Liter
0·243 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·63$

t	x
4	3·45
14	9·89
29	16·40
57	24·58
117	34·37
155	38·04

$\Theta = 61$

5. 0·139 Mol. KJ pro Liter
0·194 „ $NaOH$ pro Liter
0·242 Äquiv. H_2O_2 „ „
$a = 50·30$

t	x
8	3·36
33	11·58
76	21·06
144	30·47

$\Theta = 102$

Tabelle 18.

	Mol KJ pro Liter	Mol. $NaOH$ pro Liter	Äquiv. H_2O_2 pro Liter	Θ
	0·139	0·000	0·242	4·1
1.	0·138	0·0388	0·242	7·0
2.	0·138	0·0775	0·242	17·4
3.	0·139	0·0961	0·243	30·0
4.	0·140	0·1502	0·243	61·0
5.	0·139	0·1941	0·242	102·0

Tabelle 19.

1. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·314 „ $KClO_3$ pro Liter

$a = 61·79$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
3·5	8·55	53·24	0·01849
6	13·67	48·12	0·01810
9	19·85	41·94	0·01870
13	26·30	35·49	0·01852
18	33·09	28·70	0·01850
24	39·23	22·56	0·01823
31	44·99	16·80	0·01825
40	50·16	11·63	0·01813

$K = 0·0423$

2. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·785 „ KNO_3 pro Liter

$a = 49·77$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
4	7·92	41·85	0·01882
8	14·55	35·22	0·01880
13	21·29	28·48	0·01865
20	28·67	21·10	0·01864
28	34·86	14·91	0·01870
41	41·16	8·61	0·01859

$K = 0·0431$

3. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
0·880 Äquiv. K_2SO_4 pro Liter

$a = 49·74$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
4	7·45	42·29	0·01765
8	13·73	36·01	0·01780
13	20·35	29·39	0·01760
19	26·76	22·98	0·01766
27	33·37	16·37	0·01788
39	39·84	9·90	0·01798

$K = 0·0409$

4. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
1·08 Äquiv. Na_2SO_4 pro Liter

$a = 52·73$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
5	9·66	43·07	0·01776
9	15·85	36·88	0·01724
14	22·55	30·18	0·01731
20	28·90	23·83	0·01724
27	34·56	18·17	0·01714
37	40·20	12·53	0·01700

$K = 0·0398$

5. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
1·03 „ KCl „ „

$a = 50·49$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
4	8·35	42·14	0·01963
8	15·29	35·20	0·01960
13	22·27	28·22	0·01944
19	28·86	21·63	0·01937
26	34·62	15·87	0·01933
36	40·23	10·26	0·01923

$K = 0·0447$

6. 0·0313 Mol. KJ pro Liter
1·31 „ $NaCl$ pro Liter

$a = 53·28$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
3	7·58	45·70	0·02220
6	14·11	39·17	0·02225
10	21·01	32·27	0·02177
15	27·97	25·31	0·02150
21	34·26	19·01	0·02130
28	39·62	13·66	0·02111
38	44·39	8·89	0·02046

$K = 0·0489$

Tabelle 20.

	Salze benutzt	Salzkonzentration in Mol pro Liter	KJ in Mol pro Liter	K
			0·0313	0·0425
1.	$KClO_3$	0·314	0·0313	0·0423
2.	KNO_3	0·785	0·0313	0·0431
3.	K_2SO_4	0·880	0·0313	0·0409
4.	Na_2SO_4	1·08	0·0313	0·0398
5.	KCl	1·03	0·0313	0·0447
6.	$NaCl$	1·31	0·0313	0·0489

IX. Einfluss von neutralen Salzen.

Bei mehrern auf katalytischer Wirkung beruhenden Reaktionen fand man, dass neutrale Salze, wenn in hoher Konzentration vorhanden, einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Manche Salze übten einen beschleunigenden, andere dagegen einen hemmenden Einfluss aus. Arrhenius[1]) fand, dass die Anwesenheit von neutralen Salzen in Konzentrationen von 0·125—1·0-norm. einen bedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung mittels Basen hatte. Dasselbe stellte er bei der Zuckerinversion durch Säuren fest. Koelichen[2]) fand in seiner Untersuchung über die Acetonkondensation ähnliche Verhältnisse.

In dieser Untersuchung wurden Versuche (Tabelle 19) mit den Salzen $KClO_3$, KNO_3, K_2SO_4, Na_2SO_4, KCl und $NaCl$ ausgeführt. Tabelle 20 zeigt den relativen Einfluss dieser Salze auf die Jodionkatalyse des H_2O_2. Aus dieser Tabelle ersieht man, dass der Einfluss des $KClO_3$ und KNO_3 so gering ist, dass er vernachlässigt werden kann. Bei den Sulfaten ist die Geschwindigkeitskonstante ein wenig geringer. Eine bemerkenswerte Beschleunigung wird durch die Anwesenheit von Chloriden bewirkt. Die Wirkung der Cl'-Ionen jedoch kann man dadurch erklären, dass die Chloride und Bromide in konzentrierten Lösungen selbst katalytisch auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirken, und die Geschwindigkeitskonstante ist daher hier die Summe der katalytischen Wirkung des Jod- und Chlorkaliums.

Im allgemeinen kann man aus diesen Versuchen den Schluss ziehen, dass die Anwesenheit von neutralen Salzen nur geringen Einfluss auf die Reaktion ausübt.

X. Die Existenz eines Zwischenproduktes.

Die Existenz eines Zwischenproduktes, d. h. eines durch die Reaktion aus dem Ausgangskörper und dem Katalysator sich bildenden Stoffes, der sofort unter Rückbildung des Katalysators zerfällt, wurde vor längerer Zeit als eine Erklärung jeder Katalyse vorgeschlagen[3]). Gegen die Verallgemeinerung dieser Theorie behauptet Ostwald, dass die blosse Existenz eines Zwischenproduktes keine Ursache bietet, annehmen zu müssen, dass die ganze Reaktion in dieser Richtung

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 110 (1887); **4**, 237 (1889); **31**, 199 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **33**, 176 (1900).

[3]) Literatur vergl. Engler und Wöhler, Zeitschr. anorg. Chemie **29**, 1 (1902)

verläuft, und dass in jedem Falle erst eine genaue Untersuchung erforderlich ist, weil dieses Zwischenprodukt auch von einer Nebenreaktion herrühren könne, und viele Katalysen stattfinden, die nur mit Schwierigkeit nach dieser Theorie erklärt werden können.

Obige Hypothese ist oft auf die katalytische Wirkung vieler Substanzen auf Wasserstoffsuperoxyd angewendet[1]) worden, und in dieser Weise versuchte auch Schöne, die Wirkung von Jodkalium auf H_2O_2 zu erklären.

Er machte die Annahme, das Jodkalium zunächst hydrolytisch in freie Säure und freie Base nach der Gleichung:

$$2KJ + 2H_2O = 2KOH + 2HJ \qquad (1)$$

gespalten werde, dass das Wasserstoffsuperoxyd dann erst mit diesen Produkten reagiere:

$$H_2O_2 + 2KOH = K_2O_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

$$H_2O_2 + 2HJ \quad = J_2 + 2H_2O, \qquad (3)$$

und dass schliesslich Sauerstoff entwickelt und Jodkalium wiederum zurückgebildet werde.

$$K_2O_2 + J_2 = 2KJ + O_2. \qquad (4)$$

Die vollständige Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

$$\boxed{2KJ} + 2H_2O_2 = \boxed{2KJ} + 2H_2O + O_2.$$

Wäre diese Hypothese richtig, so würde ohne Zweifel bei der Entstehung von Kaliumhydroxyd und freiem Jod Kaliumhypojodit gebildet werden. Überdies wissen wir, dass nur Salze von schwachen Säuren oder schwachen Basen erheblich hydrolysiert werden, und darum kann Jodkalium, ein Salz, in dem je eine der stärksten Säuren und Basen vereinigt sind, nicht als merklich hydrolytisch gespalten angenommen werden. Da Schönes Theorie auf der Annahme dieser Hydrolyse des Jodkaliums begründet ist, müssen wir sie als sehr unwahrscheinlich betrachten. Ausserdem ist nach den Untersuchungen von Calvert[2]) das H_2O_2 eine viel zu schwache Säure, als dass es den Jodwasserstoff in erheblicher Menge aus seinen Salzen verdrängen könnte, wie die Gleichungen von Schöne schliesslich annehmen. Nach Schöne soll bei der katalytischen Wirkung von Bromiden und Chloriden das Zwischenprodukt ein ganz anderes sein. Er ist der Meinung,

---

[1]) Schönbein, Ozonide und Antozonide. Vergl. auch Richarz, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1675. — Bayley, Phil. Mag **57**, 126. — Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **21**, 146. — Compt. rend. **90**, 572 (1880).

[2]) Diese Zeitschr. **38**, 513 (1901).

dass in diesem Fall Hypobromit oder Hypochlorit gebildet werden[1]), welche in Gegenwart eines Überschusses von Wasserstoffsuperoxyd wiederum in die Bromide oder Chloride zerfallen. Er macht diese Annahme, weil kein freies Brom oder Chlor in der Lösung nachweisbar ist.

Eine andere Theorie der Existenz eines Zwischenproduktes wird von Péchard[2]) angegeben. In einer schwach angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium sind die beobachteten Erscheinungen dieselben wie in der Reaktion, die wir betrachten. Péchard erklärt dies folgendermassen: Das Wasserstoffsuperoxyd oxydiert das Jodid, und Jod, welches dem aktiven Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds entspricht, wird frei. Nachdem die Lösung neutral geworden ist, verläuft die Reaktion nach der folgenden Gleichung:

$$3 NaJO_4 + 2 NaJ + 3 H_2O = NaJO_3 + 2 JO_6Na_2H_3 + 2 J,$$

und wird die Lösung alkalisch durch Hydrolyse des Dinatriumperjodats. Gleichzeitig zersetzt sich das Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart des Dinatriumperjodats, und nach Ablauf eines Tages ist die Lösung nach der folgenden Reaktionsgleichung neutral geworden:

$$2 JO_6Na_2H_3 + 2 J = 3 NaJO_3 + NaJ + 3 H_2O.$$

Die Péchardschen Versuche wurden mit einer schwach angesäuerten Lösung ausgeführt. Bei den vorliegenden Versuchen enthielt die Lösung keine Säure; dessen ungeachtet würde wahrscheinlich, da Wasserstoffsuperoxyd selbst eine schwache Säure ist[3]), die Péchardsche Theorie, wenn sie richtig wäre, wenigstens sehr annähernd in diesem Fall sich bewähren. Nach der Péchardschen oder überhaupt irgend einer andern Theorie, welche die Entstehung eines Jodats oder Perjodats als Zwischenprodukt annimmt, müssten aber die Oxydationsprodukte entweder als solche übrig bleiben, oder sie müssten von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zu Jodiden reduziert werden können.

Dass diese Verbindungen in der Lösung nicht entstehen und bestehen bleiben, wurde in Tabelle 1 dadurch bewiesen, dass am Schluss der Reaktion der gesamte Sauerstoff des Superoxyds gasförmig erhalten wurde, und in der zurückbleibenden Jodidlösung die qualitative

[1]) Dass kein *Cl* oder *Br* mit dem *KCl* oder *KBr* anwesend ist — — — — „erklärt sich dadurch, dass diese beiden Halogene mit dem Alkali Hypochlorit und Hypobromit neben Haloidverbindungen bilden, und dass für sie ein schützender Einfluss von *Cl*- oder *Br*-Metall auf das freie Halogen, welches für Jod von Schönbein nachgewiesen ist, nicht besteht.“ E. Schöne l. c.

[2]) Compt. rend. **130**, 1705 (1900). [3]) Diese Zeitschr. **38**, 513 (1901).

Prüfung auf Jodat oder Perjodat negativ ausfiel. Es müssten ferner bei Zusatz von Kaliumjodat oder Perjodat zu einer Wasserstoffsuperoxydlösung, die Jodkalium enthält, diese angeblichen Zwischenprodukte zu Jodid reduziert werden, es würde daher sofort mehr Jodid gebildet und die katalytische Wirkung erhöht werden. Um dieses zu ermitteln, wurden Versuche angestellt:

1. mit Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium,

2. „ „ „ Jodkalium, in gleicher Konzentration wie in 1. aber unter Zusatz einer bestimmten Menge Kaliumjodat.

3. mit Wasserstoffsuperoxyd und Jodkalium in gleicher Konzentration wie in 1. und mit Zusatz von Kaliumperjodat.

Das Jodat und Perjodat waren von Merck als reinste Präparate bezogen, und aus Analysen ergab sich jodometrisch:

	KJO_4			KJO_3	
	Berechnet	Gefunden		Berechnet	Gefunden
1.	0·0508 g	0·0512 g	1.	0·0552 g	0·0557 g
2.	0·0568 „	0·0575 „	2.	0·0466 „	0·0469 „
			3.	0·0464 „	0·0467 „

In den Versuchen, in welchen das Perjodat mit dem Wasserstoffsuperoxyd und Jodid in Lösung vorhanden war, wurde die Gesamtmenge des entwickelten Sauerstoffs aus der Titration mit Permanganat, plus dem Sauerstoff, der bei der Reduktion des Perjodats zu Jodat entwickelt wird, berechnet.

Das Jodat und Perjodat wurden der Wasserstoffsuperoxydlösung zugeführt, indem man sie in dem Röhrchen *d* mit der Jodidlösung zugab. Dieselbe Konzentration des Jodids wurde jedesmal in den ausgeführten Versuchen (Tabelle 21) benutzt. Nach Beendigung der Versuche wurden die Lösungen jedesmal geprüft, um zu ermitteln, ob das in Lösung befindliche Jodat der erwarteten Menge entsprach. Dass dieses wirklich der Fall war, kann man aus Tabelle 22 ersehen. Es ergibt sich auch aus dieser Tabelle, dass Zusatz von Jodat die katalytische Wirkung nicht erhöht. Das Perjodat bei Zusatz zu der Lösung wird sofort zersetzt nach der Gleichung:

$$KJO_4 + H_2O_2 = KJO_3 + O_2 + H_2O,$$

aber diese Reaktion vollzieht sich so rasch, dass sie unmöglich gemessen werden konnte. Wenn aber diese erste rasche Gasentwicklung vorüber ist, verläuft auch hier die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mit derselben Geschwindigkeit, als wenn das Perjodat nicht hinzugefügt worden wäre.

Tabelle 21.

Zusatz von KJO_3 und KJO_4.

1. 0·01032 Mol. KJ pro Liter
0·00956 „ KJO_4 pro Liter
$a = 44·74$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
10	6·07	38·67	0·00633
22	12·09	32·65	0·00622
38	18·95	25·79	0·00630
59	25·52	19·22	0·00622
92	32·64	12·10	0·00619

$K = 0·01430$
Wiederholt $K = 0·01420$
Mittelwert $K = 0·01425$

0·00956 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

2. 0·01032 Mol. KJ pro Liter
0·01331 „ KJO_4 pro Liter
$a = 37·71$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
11	5·53	32·18	0·00625
25	11·37	26·34	0·00623
42	17·13	20·58	0·00626
64	22·66	15·05	0·00624
97	28·30	9·41	0·00621

$K = 0·01436$

0·01339 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

3. 0·01032 Mol. KJ pro Liter
0·01609 „ KJO_4 pro Liter
$a = 52·56$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
9	6·31	46·25	0·00617
19	12·42	40·14	0·00617
31	18·72	33·84	0·00617
47	25·59	26·97	0·00617
67	32·27	20·29	0·00617
94	38·80	13·76	0·00619
152	46·57	5·99	0·00621

$K = 0·01425$

0·01602 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

4. 0·01032 Mol. KJ pro Liter
0·01001 „ KJO_3 pro Liter
$a = 55·07$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
8	5·91	49·16	0·00616
17	11·81	43·26	0·00617
27	17·53	37·54	0·00616
39	23·43	31·64	0·00617
54	29·51	25·56	0·00617
72	35·29	19·78	0·00618
105	42·56	12·51	0·00613

$K = 0·01419$

5. 0·01032 Mol. KJ pro Liter
0·01608 „ KJO_3 pro Liter
$a = 42·39$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
10	5·66	36·73	0·00621
23	11·84	30·55	0·00618
39	18·04	24·35	0·00617
61	24·74	17·65	0·00624
88	30·22	12·17	0·00616
144	37·30	5·09	0·00640

$K = 0·01434$

0·01603 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

6. 0·01032 Mol. KJ pro Liter
0·02732 „ KJO_3 pro Liter
$a = 55·67$

t	x	$a - x$	$0·4343\,K$
8	5·93	49·74	0·00610
17	11·97	43·70	0·00618
27	17·80	37·87	0·00620
39	23·88	31·79	0·00624
54	30·01	25·66	0·00623
72	35·78	19·89	0·00621
105	43·29	12·38	0·00622

$K = 0·01428$

0·02710 Mol. KJO_3 gefunden in Lösung nach der Reaktion.

Tabelle 22

	Mol. KJ pro Liter	Mol. KJO_4 pro Liter	Mol. KJO_3 pro Liter	KJO_3 nach der Reaktion gefunden in Lösung	K
	0·01032	0·000	0·000	0·000	0·01425
1.	0·01032	0·0956	0·000	0·00956	0·01425
2.	0·01032	0·01331	0·000	0·01339	0·01436
3.	0·01032	0·01609	0·000	0·01602	0·01425
4.	0·01032	0·000	0·01001	—	0·01419
5.	0·01032	0·000	0·01608	0·01603	0·01434
6.	0·01032	0·000	0·02732	0·02710	0·01428

Auf Grund dieser Versuche sind wir berechtigt zu sagen, dass bei dieser Katalyse Jodat oder Perjodat nicht die Zwischenprodukte sein können.

Es ist behauptet worden[1]), dass, wenn in einer Jodkaliumlösung Kaliumperjodat vorhanden ist, letzteres auf das Jodid einwirkt unter Freiwerden von Jod, und dass das Perjodat dabei selbst zu Jodat reduziert wird. Diese Angabe wird weder von den Beobachtungen, noch von den kinetischen Resultaten dieser Versuche bei den angewandten Verdünnungen bestätigt.

Es ist von Tanatar[2]) behauptet worden, dass das Jodat auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, indem es letzteres katalytisch zersetzt. In einer Untersuchung von Schönbein[3]) jedoch wird bemerkt, dass weder gelöste Chlorate, Bromate noch Jodate irgend einen Einfluss auf Wasserstoffsuperoxyd haben. Die kinetischen Resultate in Tabelle 22 bestätigen die Schönbeinsche Angabe in Betreff des Jodats. Ein Versuch zur Ermittlung des Einflusses des Jodats auf Wasserstoffsuperoxyd ergab, dass in seiner Gegenwart H_2O_2 nur sehr langsam Sauerstoff entwickelt, so dass man die Einwirkung des Jodats auf H_2O_2 als unmessbar langsam ansehen kann.

In einer neuen Mitteilung von Förster und Gyr[4]) versuchten diese eine andere, auf die Bildung eines Zwischenproduktes gegründete Erklärung dieser Reaktion zu geben. Diese Autoren behaupten, dass das Jodid zunächst zu Hypojodit oxydiert wird, und dass das Hypojodit dann unter Sauerstoffentwicklung und Jodidrückbildung auf überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd einwirkt. Es ist klar, dass diese Erklärung analog der Schöneschen Erklärung der katalytischen Wirkung von Bromiden und Chloriden auf Wasserstoffsuperoxyd ist. Auch ich hatte bald nach Beginn meiner Untersuchung unabhängig dieselbe Ansicht, wie die soeben ausgedrückte, als eine Erklärung dieser Reaktion aus folgenden Gründen angenommen:

Wie bereits bemerkt, enthält eine Mischung von KJ-Lösung und H_2O_2 Jod und freies Alkali. Das ist im analogen Falle sehr leicht nachzuweisen, wenn konzentrierte Jodammonium- und Wasserstoffsuperoxydlösungen zusammengebracht werden, in welchem Falle das entwickelte Ammoniakgas durch den Geruch wahrgenommen werden kann, und die Lösung durch Anwesenheit des in Freiheit gesetzten Jods dunkelgefärbt ist. Es ist also die Bildung von Hypojodit nach der Gleichung:

$$J_2 + 2KOH = KJ + KJO + H_2O$$

---

[1]) Dammer II, 2, 45. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1013 (1899).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **84**, 390 (1861).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 1 (1903).

notwendig. Also muss Kaliumhypojodit, die niedrigste Oxydationsstufe des Jodkaliums, welche, wie schon von Schönbein (loc. cit.) experimentell bewiesen ist, unter Sauerstoffenwicklung von Wasserstoffsuperoxyd sehr schnell reduziert wird, sich bilden.

Ein weiterer Grund für die Annahme, dass das Hypojodit das gebildete Zwischenprodukt ist, ergibt sich daraus, dass es allein von den möglichen Oxydationsprodukten des Jodkaliums, wie schon gezeigt, als Zwischenprodukt ziemlich schnell sich bilden und von dem H_2O_2 sofort wieder zersetzt werden kann.

Ferner stimmen auch die kinetischen Resultate mit dieser Hypothese überein. Unter der Annahme der folgenden Stufenreaktion:

$$\text{Erste Stufe: } H_2O_2 + J' = H_2O + JO',$$

als messbar langsamer Reaktion und

$$\text{zweite Stufe: } H_2O_2 + JO' = H_2O + O_2 + J',$$

als unmessbar schneller Reaktion, kommt dann also von diesen beiden Stufen nur die Geschwindigkeit der ersten zur Messung, für welche demnach die durch unsere Versuche sehr gut bestätigte kinetische Gleichung lautet:

$$\frac{dC_{JO'}}{dt} = k \cdot C_{J'} \cdot C_{H_2O_2}$$

während in der zweiten Stufe das gebildete Hypojodit mit dem vorhandenen Superoxydüberschuss unter Rückbildung des katalysierenden Jodions sofort Sauerstoffgas entwickelt, also die entwickelte Menge Sauerstoffgas in jedem Augenblicke ein direktes Mass der in der ersten Stufe gebildeten Hypojoditmenge gibt, während die Konzentration des Jodions konstant bleibt[1]).

Die Annahme der Existenz des Hypojodits als Zwischenprodukt wird also bestätigt

1. durch die Anwesenheit von Jod und Alkali in der Lösung und die damit gegebenen Notwendigkeit der Hypojoditbildung;

2. durch die Versuche, welche beweisen, dass weder Jodat, noch Perjodat Zwischenprodukte sein können;

3. durch die experimentell gefundenen kinetischen Gesetze der Reaktion.

---

[1]) Dies ist aus Folgendem ersichtlich: Das gebildete Hypojodit wird sofort zersetzt unter Freiwerden von Sauerstoffgas. Also:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{dJO'}{dt} = kC_{J'} \,.\, C_{H_2O_2}.$$

$C_{J'}$ = konstant, und für $(C_{J'} \,.\, k) = K$ eingesetzt ergibt:

$$\frac{dO_2}{dt} = \frac{dJO'}{dt} = K \cdot C_{H_2O_2}.$$

Tabelle 23.

Leitfähigkeit bei 0°.

R	r	W
1. 0·0313 Mol. KJ pro Liter		
100	1·08	108
110	1·00	110
110	0·97	107·7
101	1·07	108·1
	Mittelwert	108·5
2. 0·0313 Mol. KJ pro Liter		
0·195 „ H_2O_2 pro Liter		
101	1·06	107·1
110	1·00	110·0
111	0·98	108·8
101	1·08	108·6
	Mittelwert	108·6
3. 0·0313 Mol. KJ pro Liter		
100	1·30	130
110	1·20	132
1000	0·135	135
110	1·23	135·3
100	1·33	133
	Mittelwert	133·1

R	r	W
4. 0·0313 Mol. KJ pro Liter		
0·0126 „ H_2O_2 pro Liter		
100	1·30	130
110	1·20	132
101	1·30	131·3
110	1·20	132
1000	0·132	132
	Mittelwert	131·5
5. 0·0625 Mol. KJ pro Liter		
100	0·73	73·0
110	0·65	71·5
111	0·645	71·6
100	0·71	71·0
	Mittelwert	71·8
6. 0·0625 Mol. KJ pro Liter		
0·0126 „ H_2O_2 pro Liter		
110	0·645	71·0
100	0·72	72·0
111	0·65	72·2
100	0·72	72·0
	Mittelwert	71·8

Tabelle 24.

	Mol KJ pro Liter	Mol H_2O_2 pro Liter	Widerstand	
1.	0·0313	0·000	108·5	
2.	0·0313	0·195	108·5	
3.	0·0313	0·000	133·1	Mit anderer Kapazität des Gefässes.
4.	0·0313	0·126	131·5	
5.	0·0625	0·000	71·8	
6.	0·0625	0·126	71·8	

XI. Menge des in der Lösung vorhandenen Zwischenproduktes.

Es wurden nun Versuche angestellt, um die relative Menge des gebildeten Zwischenproduktes zu ermitteln. Das Hypojodit als Salz einer schwachen Säure zerfällt hydrolytisch. Da anzunehmen ist, dass das Anion des Hypojodits langsamer wandert als das Jodion, so müsste bei Bildung grösserer Mengen Hypojodits die Leitfähigkeit des Jodkaliums durch H_2O_2-Zusatz abnehmen oder bei Eintritt von Hydrolyse wegen der erheblich grössern Leitfähigkeit des freien Alkalis sogar zunehmen.

Versuche zur Ermittlung der Leitfähigkeitsänderung, die durch H_2O_2-Zusatz zu Jodkaliumlösung hervorgebracht wird, wurden ausgeführt: Man fand es nötig, die Experimente bei niedriger Temperatur auszuführen, da die bei 25° entwickelte Gasmenge bedeutend war, und diese den Widerstand durch Haften der Gasblasen an den Elektroden steigerte. Bei 0° wurde wenig Gas entwickelt. Das Leitfähigkeitsgefäss bestand aus einem gewöhnlichen Becherglas von ungefähr 80 ccm Inhalt. Da Platinelektroden Wasserstoffsuperoxydlösungen zersetzen, wurden zwei Weissblechelektroden[1]) in Plattengestalt von 4 qcm Oberfläche gebraucht. Diese wurden aufrecht und einander parallel in einer Entfernung von ungefähr 2 cm in das Gefäss gestellt. In Tabelle 23 ist r der abgelesene Faktor auf der Universalmessbrücke von Hartmann und Braun, R der benutzte Widerstand, und $R.r = W$ der gesamte Widerstand des Gefässes. Aus Tabelle 24 ergibt sich, dass der Widerstand einer Jodkaliumlösung durch Zusatz von H_2O_2 keine erhebliche Änderung erleidet.

Wie die Bildung eines Zwischenproduktes in grösserer Menge die Leitfähigkeit einer KJ-H_2O_2-Lösung beeinflussen würde, so könnte sie auch den Gefrierpunkt der Lösung beeinflussen. Dieses könnte durch den Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds geschehen, in diesem Falle würde die gefundene Gefrierpunktserniedrigung der Lösung geringer sein als die Gefrierpunktserniedrigung, welche durch die ursprünglichen Mengen H_2O_2 und KJ hervorgebracht wird. Tabelle 25 zeigt die ausgeführten Versuche. In der Ausführung der Messungen wurde der Beckmannsche Apparat gebraucht mit der Änderung, dass ein Glasrührer statt eines Rührers aus Platin benutzt wurde, da Platin Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Das Verfahren war folgendes:

1. Die Ablesung des Beckmannschen Thermometers für den Gefrierpunkt von reinem Wasser wurde festgestellt.

2. Die Thermometerablesung für den Gefrierpunkt von 25 ccm der H_2O_2-Lösung wurde bestimmt.

3. Dasselbe wurde für 25 ccm der KJ-Lösung getan.

4. 20 ccm H_2O_2-Lösung, dieselbe Menge H_2O_2 wie in 2. enthaltend, wurden in die innere Röhre des Apparats gebracht und bis auf ungefähr 0° gekühlt. 5 ccm KJ-Lösung, dieselbe Menge KJ wie in 3. enthaltend, wurden aus einer in Eiswasser stehenden Flasche in die innere Röhre hineinpipettiert. Der Inhalt der innern Röhre wurde dann gemischt, stark gekühlt, geimpft, und der Gefrierpunkt bestimmt.

---

[1]) Calvert, loc. cit.

Tabelle 25.

Gefrierpunktserniedrigung.

	H_2O	H_2O_2	KJ	$H_2O_2 + KJ$	
1.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·118	0·118	0·118
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	4·122°		3·922°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	0·390°		0·590°
2.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·236	0·118	0·236
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	[1]3·766°		3·568°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	0·746°		0·944°
3.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·472	0·118	0·472
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	3·051°		2·862°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	1·461°		1·650°
4.					
Konz. in Mol pro Liter.		0·118	0·590	0·118	0·590
Gefrierpunkt.	4·512°	4·273°	2·704°		2·482°
Gefrierpunktserniedrigung.		0·239°	1·808°		2·023°

Tabelle 26.

	Mol KJ pro Liter	Mol H_2O_2 pro Liter	Summe der einzelnen Gefrierpunktserniedrigungen von KJ und H_2O_2	Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung des Gemisches
1.	0·118	0·118	0·629°	0·590°
2.	0·236	0·118	0·985	0·944
3.	0·472	0·118	1·700	1·650
4.	0·590	0·118	2·047	2·023

Bei jeder Bestimmung mussten neue Lösungen gebraucht werden, weil die erforderliche Erwärmung für das Schmelzen des Eises eine rasche Zersetzung des H_2O_2 verursachte.

Aus einer Betrachtung der Tabelle 26 ergibt sich, dass die Summe der einzelnen Gefrierpunktserniedrigungen der KJ und H_2O_2 gleich der gefundenen Gefrierpunktserniedrigung des Reaktionsgemisches ist.

Aus den Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsbestimmungen können wir folgern, dass, wenn die Reaktion:

$$J' + H_2O_2 = JO' + H_2O$$

stattfindet, die intermediär vorhandene Menge Hypojodit sehr gering ist.

---

[1]) Berechnet.

Tabelle 27.

t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$	t	x	$a-x$	$0{\cdot}4343\,K$
1. Temp. 15·00°.				3. Temp. 35·00°.			
0·01032 Mol. KJ pro Liter				0·01032 Mol. KJ pro Liter			
$a = 62{\cdot}32$				$a = 45{\cdot}48$			
19	7·03	55·29	0·00274	5	6·44	39·04	0·01328
39	13·66	49·66	0·00276	11	13·13	32·35	0·01345
62	20·28	42·04	0·00276	18	19·41	26·07	0·01343
90	26·98	35·34	0·00274	26	25·09	20·39	0·01302
125	33·98	28·34	0·00274	40	32·12	13·36	0·01330
179	41·99	20·33	0·00272	57	37·33	8·15	0·01310
			$K = 0{\cdot}00631$				$K = 0{\cdot}0305$
			Wiederholt $K = 0{\cdot}00638$				Wiederholt $K = 0{\cdot}0295$
			Mittelwert $K = 0{\cdot}00635$				Mittelwert $K = 0{\cdot}0300$
2. Temp. 25·00°.				4. Temp. 45·00°.			
0·01032 Mol. KJ pro Liter				0·01032 Mol. KJ pro Liter			
$a = 63{\cdot}48$				$a = 58{\cdot}40$			
8	5·69	56·63	0·00610	2	6·80	51·60	0·0269
17	11·38	50·94	0·00611	5	15·62	42·78	0·0270
27	17·00	45·32	0·00615	8	23·04	35·36	0·0272
39	22·74	39·58	0·00616	12	30·72	27·68	0·0270
54	28·60	33·72	0·00615	17	38·02	20·38	0·0269
73	34·38	27·94	0·00611	23	44·16	14·24	0·0266
105	41·35	20·97	0·00614	31	49·47	8·93	0·0263
			$K = 0{\cdot}01412$				$K = 0{\cdot}0619$
							Wiederholt $K = 0{\cdot}0630$
							Mittelwert $K = 0{\cdot}0625$

Tabelle 28.

Temp.	K beob.	K berech.
15°	0·00635	(0·00635)
25	0·01412	0·01420
35	0·0300	(0·0300)
45	0·0625	0·0605

XII. Der Temperaturkoeffizient.

Der Temperaturkoeffizient für diese Reaktion wurde gefunden durch Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Temperaturen 15°, 25°, 35° und 45°. Zur Temperatur 15° kühlte man den Thermostaten mittels einer eingelegten Bleiröhre, durch welche kaltes Wasser hindurchging. In Tabelle 27 sind die Resultate für die verschiedenen Versuche ersichtlich. Sie zeigen, dass sich die Geschwindigkeit der Reaktion für je 10° ungefähr verdoppelt.

Nach der Formel von van't Hoff-Arrhenius[1]) lässt sich die Geschwindigkeitskonstante für die verschiedenen Temperaturen voraus berechnen. In der Formel:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = A \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right)$$

bedeuten K_1 und K_2 die Geschwindigkeitskonstanten bei den absoluten Temperaturen T_1, bezw. T_2, und A eine Konstante, welche aus den Geschwindigkeitskonstanten selbst bei 15° und 35° berechnet ist, und zwar zu 6864. Aus den beiden letzten Kolumnen der Tabelle 28 ist zu bemerken, dass sich K berechnet und K beobachtet in Übereinstimmung befinden.

XIII. Katalytische Wirkung von Chloriden und Bromiden auf Wasserstoffsuperoxyd.

Da Jodkalium Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, könnte man wegen des ähnlichen Verhaltens der Halogene erwarten, dass die Chloride und Bromide eine ähnliche Wirkung haben. Nach Schöne ist dies auch wirklich der Fall. Versuche, die mit Bromkalium und Chlorkalium ausgeführt wurden, bestätigen Schönes Beobachtung, dass diese Salze katalytisch wirken, und ferner, dass kein freies Brom oder Chlor in den verdünnten Lösungen in erheblicher Menge vorhanden ist. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds findet so langsam statt, dass sogar mit sehr konzentrierten Lösungen (1·5—2·0 Mol pro Liter) keine genaue Messung möglich ist. Für das Studium dieser Salze ist eine höhere Temperatur erforderlich.

Aus der Analogie der Haloide kann man annehmen, dass in dem Falle der Bromide und Chloride Hypobromit und Hypochlorit gebildet werden, entsprechend der Entstehung des Hypojodits bei der Jodidkatalyse.

XIV. Schluss.

Der experimentelle Teil dieser Untersuchung zeigt, dass diese katalytische Reaktion stufenweise stattfindet, dass ein Zwischenprodukt, das Hypojodit, bei der Oxydation des Jodions durch Wasserstoffsuperoxyd entsteht, und dass das katalysierende Jodion bei der Reduktion des Hypojodits durch den vorhandenen H_2O_2-Überschuss regeneriert wird unter Sauerstoffgasentwicklung.

Wir können annehmen, dass hier das Jodion als „Überträger" wirkt, und diese Reaktion zu der Klasse gehört, welche Ostwald „Über-

[1]) Diese Zeitschr. 4, 226 (1889).

tragungskatalyse" genannt hat. Wir möchten diese prinzipielle Abart der Ostwaldschen „Übertragungskatalyse" zum Unterschied von dem durch Federlin[1]) beschriebenen Falle als „zirkuläre" oder „innere" bezeichnen, da das intermediär oxydierte und reduzierte Jodion ja nur den Sauerstoff von dem einen Molekül H_2O_2 auf ein zweites überträgt, während in dem Falle Federlins der Sauerstoff durch den katalysierenden Überträger (Jodion) von dem einen Stoffe (Persulfat) auf einen andern zweiten Stoff (H_3PO_3) übertragen wird. Auf einen ähnlichen Fall von innerer Übertragungskatalyse haben Berg und Fox[2]) hingewiesen. Eine solche innere Übertragungsreaktion wie die Oxydation von Jodion zu Hypojodit muss übrigens notwendig eine freie Energie (gemessen als elektromotorische Kraft einer damit reversibel arbeitenden Elektrode) besitzen, welche zwischen der ebenso gemessenen freien Energie der Oxydation von H_2O_2 zu Sauerstoffgas und der freien Energie der Reduktion von H_2O_2 zu Wasser liegt. Diese Beziehung ergibt sich aus der Betrachtung von Oxydations- und Reduktionsketten[3]) mit H_2O_2 und alkalischem KJ, und lässt sich natürlich auch auf andere innere Übertragungskatalysen verallgemeinern.

XV. Zusammenfassung.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Ein genaues Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des H_2O_2-Zerfalles durch Jodidkatalyse ist ausgearbeitet worden.

2. Der Vorgang verläuft nach der kinetischen Gleichung für die erste Ordnung einer Reaktion.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration des vorhandenen Jodions, das als Katalysator wirkt. Dieser Satz bietet ein neues katalytisches Verfahren zur Bestimmung des Jodions in einer neutralen Lösung ähnlich der katalytischen Methode zur Bestimmung der Wasserstoffionen in einer Lösung mittels der Zuckerinversion.

4. Der Zusatz von Stoffen, wie J_2 oder HgJ_2, welche mit dem Jodion Komplexe bilden, verzögert die Reaktion, und diese Reaktionsverzögerung ist direkt proportional der Konzentrationsabnahme des Jodions.

5. Der Zusatz von Alkali verzögert die Reaktion und ändert die Reaktionsordnung.

---

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 565 (1902). [2]) Diese Zeitschr. **41**, 462 (1902).

[3]) Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441. 446. 1043. — Luther, ebenda **8**, 645. — Diese Zeitschr. **34**, 488; **36**, 384. — Bredig, Anorg. Fermente (1901) S. 93–94.

6. Der Einfluss von neutralen Salzen ist gering. $KClO_3$ und KNO_3 zeigen keinen Einfluss. KCl und $NaCl$ haben einen beschleunigenden Einfluss, wahrscheinlich wegen der katalytischen Wirkung der Cl-Ionen.

7. Weder Zusatz von Kaliumjodat, noch von Kaliumperjodat erhöht die katalytische Wirkung des Jodkaliums auf Wasserstoffsuperoxyd, daher wirkt das Jodkalium nicht etwa infolge einer intermediären Jodat- oder Perjodatbildung.

8. Die Entstehung von freiem Jod und Kalilauge in dem Gemisch von H_2O_2 und KJ macht die Bildung von unterjodiger Säure, resp. deren Salz notwendig. Dieses aber bildet mit dem überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd sofort unmessbar schnell die Jodionen zurück unter Abspaltung von Sauerstoffgas.

9. Die Menge des in jedem Augenblicke intermediär vorhandenen Hypojodits ist relativ sehr klein, wie Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen zeigen.

10. Der Temperaturkoeffizient ist der für chemische Reaktionen gewöhnliche, indem die Geschwindigkeitskonstante für eine Temperaturerhöhung von 10° annähernd verdoppelt wird.

11. Schönes Beobachtung, dass Chloride und Bromide Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, aber bedeutend weniger energisch als Jodide, ist bestätigt.

Vorstehende Untersuchung wurde im chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Bredig, für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank ausspreche.

Heidelberg, Chem. Univers.-Laboratorium.

Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn R. Wegscheider.

Von

Alfred Byk.

In Heft 6, **45.** Band[1]) dieser Zeitschrift veröffentlicht R. Wegscheider einige Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Zu den Ausnahmen von der Phasenregel, besonders bei optisch-aktiven Körpern“[2]).

Bezüglich des Hauptpunktes, der Stellung der optisch-aktiven Substanzen zur Phasenregel, meint Wegscheider, dass sich unsere beiderseitigen Behandlungsweisen nur in formaler Hinsicht unterscheiden. Mir scheint indes, dass unsere Auffassung des Falles doch eine wesentlich verschiedene ist. Ich sehe diesen Unterschied, wie das schon in meiner Arbeit[3]) hervorgehoben wurde, in folgendem: Während Wegscheider in diesen Fällen (den Systemen mit optisch-aktiven Bestandteilen) Ausnahmen von der Phasenregel sieht, die nur durch nichtthermodynamische Betrachtungen erledigt werden können[4]), soll hier zu zeigen versucht werden, dass die Thermodynamik für sich allein imstande ist, ein richtiges und vollständiges Bild der tatsächlich beobachteten Erscheinungen zu geben. Ich glaubte, diese von Wegscheider auf Seite 98 ausgesprochene Auffassung als seine eigentliche Lösung der Aufgabe ansprechen zu dürfen, da der betreffende Abschnitt die Überschrift trägt: „Die Phasenregel beim Auftreten thermodynamisch gleicher Phasen“, und Wegscheider gerade mit Hilfe des Begriffes der thermodynamisch gleichen Phasen die optisch-aktiven Körper mit der Phasenregel in Einklang bringen will. Hierzu bemerkt Wegscheider[5]), dass die Ausführungen der Seite 98 nur eine andere Betrachtungsweise im Gegensatz zu seiner im Anschluss an Nernst gewählten Definition der thermodynamisch gleichen Phasen auf den vorhergehenden Seiten darstellen; diese Definition decke sich inhaltlich mit meiner Auffassung des Begriffes der Phase. Das scheint mir indes keineswegs der Fall

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 697 (1903). [2]) Diese Zeitschr. **45**, 465 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **45**, 466 (1903). [4]) Diese Zeitschr. **43**, 98 (1903).
[5]) Loc. cit. 697.

zu sein. Allerdings erweist es sich bei Wegscheider wie bei mir als notwendig, die beiden enantiomorphen Phasen nur als eine einzige zu zählen, wenn z. B. die beiden Bestandteile H_2O und $NaClO_3$ scheinbar in fünf Phasen vorkommen. Diese Notwendigkeit ist aber nur die Tatsache, um deren Erklärung es sich handelt; die eigentliche Aufgabe besteht erst darin, zu begründen, warum man die beiden nur als eine Phase zählen soll, und diese Begründung ist hier und dort eine durchaus entgegengesetzte. Man mag eine solche Verschiedenheit, wenn man will, wohl eine formale nennen, aber dann ist eben das Problem selbst ein formales, und der Unterschied ist darum nicht weniger wesentlich.

Ich möchte den Gegensatz der beiderseitigen Begründungen kurz erläutern. Wegscheider schliesst seinen Begriff der thermodynamisch gleichen Phasen an folgende Bemerkung[1]) von Nernst an: „Die Erklärung für diese Abweichung von der Phasenregel lässt sich vielleicht darin finden, dass die Phasenregel thermodynamisch abgeleitet ist, und man daher nur thermodynamisch verschiedene Körper als getrennte Phasen betrachten kann. Die optischen Isomeren haben jedoch wahrscheinlich gleichen Energiegehalt und sind daher als thermodynamisch identisch zu bezeichnen." Wegscheider fährt dann fort: „In der Tat handelt es sich hier um eine Erscheinung, deren Sonderstellung durch das Auftreten thermodynamisch gleicher Phasen bedingt ist." Hier wird also ausdrücklich betont, dass die Systeme mit optisch-aktiven Substanzen sich ihrer Natur nach der thermodynamischen Behandlung entziehen, dass wir uns daher nicht wundern dürfen, wenn die Phasenregel hier in ihrer gewöhnlichen Form nicht stimmt, und dass wir sie nur dadurch wieder herstellen können, dass wir auch Unterschiede zwischen Phasen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, nicht beachten. Im Gegensatz hierzu war ich in meiner Arbeit[2]) davon ausgegangen, dass rechts- und linksdrehende Substanzen thermodynamisch nicht miteinander identisch sind, wenn man das von Planck[3]) gegebene Kriterium thermodynamischer Identität oder Verschiedenheit anwendet. Ich hatte dann zu zeigen versucht, dass sich die thermodynamische Ableitung der Phasenregel ebenso gut für Systeme mit optisch-aktiven Bestandteilen durchführen lässt wie für solche mit inaktiven. Die Notwendigkeit, die beiden enantiomorphen Phasen in gewissen Fällen im Sinne der Phasenregel als eine einzige zu zählen, ergab sich dann aus der allgemeinen Ableitung der Phasenregel.

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 93 (1903).
[2]) Loc. cit 466.
[3]) Vorlesungen über Thermodynamik 203.

Hiernach dürften wohl die beiden Betrachtungsweisen als verschieden gekennzeichnet sein. Einen Vorzug der von mir vertretenen Auffassung glaube ich darin zu sehen, dass ich, wie bereits in meiner Arbeit[1]) betont, keine besondern Definitionen für die Begriffe „unabhängiger Bestandteil“ und „thermodynamisch verschiedene Phasen“ aufstelle wie Wegscheider, sondern dass ich die aus der Planckschen Ableitung sich ergebenden Definitionen anwende. Das letzte Verfahren ist zweckmässiger, wenn man, wie dies auch Wegscheider tut, die Formeln von Planck für die Betrachtung der Phasenregel anwendet. Will man aber mit Wegscheider trotzdem eigene Definitionen der beiden genannten Grundbegriffe aufstellen, so hätte man unter allen Umständen zunächst nachzuweisen, dass diese in Übereinstimmung mit dem Planckschen System sind; andernfalls können die Resultate der Rechnung, auch wenn sie mit der Erfahrung stimmen, immer noch als ein blosser Zufall angesehen werden.

Wegscheider macht weiterhin einige Bedenken gegen meine Ableitung[2]) der Wahrscheinlichkeit eines Vierphasensystems bei einem einzigen unabhängigen Bestandteil geltend.

Ein erstes Bedenken, das er indes selbst als nicht ausschlaggebend bezeichnet, betrifft die Zahl der polymorphen Modifikationen eines Körpers. Ich hatte angenommen, und zwar auf Grund der Erfahrung, dass dieselbe klein, also endlich sei. Wegscheider meint dagegen, dass sie, namentlich zuzüglich der unter allen Umständen instabilen Formen, sehr gross sein könne. Solange diese Zahl endlich bleibt, wird dadurch an dem Resultate nichts geändert. Sollte sie, was doch wohl ausserordentlich unwahrscheinlich klingt, unendlich werden, so wäre eine nochmalige Untersuchung des Ausdrucks der Wahrscheinlichkeit[3]) nötig. Dadurch könnte sich höchstens unter gewissen Umständen der numerische Wert der Wahrscheinlichkeit modifizieren; im Gange der Ableitung wird indes ebensowenig etwas geändert wie durch die früher[4]) von mir offen gelassene Möglichkeit, dass die Zahl der chemischen Individuen grösser sei, als ich angenommen hatte.

Folgenden Einwand dagegen bezeichnet Wegscheider als wesentlich. Er hält die Annahme für unzulässig, dass die aus den Materialkonstanten gebildete Funktion $F(c_1, c_2 \ldots)$, deren Nullwerden über das Eintreten des Quadrupelpunktes entscheidet, jeden möglichen Wert in einem endlichen Intervalle annehmen könne. Der Grund dafür liege

[1]) Loc. cit. 468. [2]) Loc. cit. 486.
[3]) Loc. cit. 489. [4]) Loc. cit. 493.

in der unstetigen Veränderlichkeit dieser Grösse; diese gehe schon aus der sprungweisen Änderung der Eigenschaften einer Substanz bei chemischer Veränderung hervor. Nun ist diese Funktion aber nicht etwa in dem Sinne unstetig, dass nicht für jeden ihrer Werte Systeme der Variablen c_1, c_2 usw. angegeben werden könnten, die gerade diesen Wert der Funktion hervorbringen, sondern es kommt nur nicht allen diesen Wertesystemen eine reale Bedeutung in bezug auf ein bestimmtes Modifikationentripel eines chemisches Individuums zu. Das Verfahren der Wahrscheinlichkeitsrechnung besteht nun gerade darin, dass man mit der Zahl der kontinuierlich aneinander schliessenden Werte der Funktion $F(c_1, c_2 \ldots)$ die, wie sich herausstellt, unendlich geringere Zahl derjenigen Werte vergleicht, denen eine reale Bedeutung zukommt. Gerade darin, dass sich die Zahl der Werte von realer Bedeutung in einem bestimmten Intervall als unendlich klein herausstellt gegenüber der Menge aller Zahlenwerte dieses Intervalls, kommt zum Ausdruck, dass die chemische Veränderung die Eigenschaften der Stoffe sprungweise ändert. Es ist also wohl zu unterscheiden zwischen der Stetigkeit der rein mathematischen Funktion F und der Stetigkeit desjenigen Wertekomplexes von F, der sich nur auf wirklich vorkommende Modifikationentripel und deren charakteristische Konstanten bezieht. Nur die Stetigkeit der erstern war angenommen worden.

Um diesen letzten Einwand zu bekräftigen, führt Wegscheider einen andern Fall in derselben Weise durch wie ich, um mich dadurch ad absurdum zu führen. Er leitet nämlich in analoger Weise ab, dass die Wahrscheinlichkeit, einer Flüssigkeit komme bei Atmosphärendruck gerade der Siedepunkt 100° zu, unendlich klein sei, sofern die Zahl der möglichen verschiedenen Flüssigkeiten unendlich klein sei gegenüber der Anzahl von Zahlenwerten eines endlichen Intervalls; und doch gebe es tatsächlich den genauen Siedepunkt 100°. Freilich gibt es genau den Siedepunkt 100°. Das ist aber nur deshalb der Fall, weil man eben die Temperatur 100° durch den Siedepunkt einer bestimmten Flüssigkeit, des Wassers, bei Atmosphärendruck definiert hat. Dagegen kann man allerdings behaupten, dass die Wahrscheinlichkeit, einer Substanz komme genau irgend ein anderer ganzzahliger Siedepunkt bei Atmosphärendruck, etwa 50°, zu, unendlich klein ist. Wenn ein Chemiker für irgend eine Flüssigkeit einen ganzzahligen Siedepunkt angibt, so will er damit nur behaupten, dass dieser Siedepunkt innerhalb der wenigen Dezimalen, die er etwa noch ermitteln kann, keine von Null verschiedene Ziffer zeigt. Er wird es aber für ausserordentlich wahrscheinlich halten, dass innerhalb hundert oder tausend Dezimalstellen

wohl eine von Null verschiedene Ziffer auftritt. Experimentell lässt sich darüber natürlich nichts entscheiden; die Grösse dieser Wahrscheinlichkeit wird aber allerdings durch das Verhältnis der Zahl der möglichen verschiedenen Flüssigkeiten zu der Menge der in einem endlichen Intervall enthaltenen Zahlenwerte gegeben.

In einer Anmerkung behandelt Wegscheider meinen Beweis der Gewissheit eines kryohydratischen Punktes[1]). Er sieht eine petitio principii darin, dass ich von vornherein annehme, das betrachtete Temperaturintervall enthalte den kryohydratischen Punkt. Auch hier ist es wieder nötig, zwischen den möglichen Werten einer rein mathematischen Variablen ϑ zu unterscheiden, deren Existenz noch nichts über die reale Existenz eines Systems aussagt, dem dieses ϑ entspricht, und zwischen dem Wertkomplex der ϑ, der solchen realen Systemen entspricht. Die Gewissheit des kryohydratischen Punktes stellt sich hier gerade deshalb heraus, weil allen möglichen mathematischen Werten von ϑ auch reale Temperaturen und Systeme entsprechen. Dass dies im Rahmen unserer Betrachtungen durchaus nicht selbstverständlich ist, sondern eine charakteristische Eigentümlichkeit dieses Falles vorstellt, sieht man an der vorher besprochenen Funktion $F(c_1, c_2 \ldots)$, bei welcher durchaus nicht allen möglichen Werten der c_1, c_2 usw. eine reale Bedeutung zukommt.

[1]) Loc. cit. 488.

Berlin, Dezember 1903.

Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile.

Von

J. J. van Laar.

In einem zweiten Aufsatz[1]) hat Herr R. Wegscheider meine Einwände[2]) gegen seinen ersten Aufsatz zu entgegnen versucht.

Ich würde darauf nicht mehr geantwortet haben, wäre nicht meine erste Begegnung in gewissem Sinne unter Einverständnis von Professor Bakhuis Roozeboom geschrieben, welcher erst später (wahrscheinlich im dritten Teile seines Lehrbuches) auf die Sache zurückzukommen gedenkt. Die Sache ist jedoch von zu geringem praktischem Interesse, um darüber umfassende Aufsätze zu schreiben. Jedermann weiss in jedem speziellen Fall, wie viel Phasen, wie viel Komponenten und wie viel Freiheiten es gibt. Darum nur wenige Zeilen zur Ablehnung der Einwände von Dr. Wegscheider.

Zuerst das Beispiel vom Wasser (Seite 504), neben welchem auch H_2 und O_2 gedacht werden könnte, und welches dann — wenn ein Übermass von einem dieser beiden Gase gegenwärtig wäre — meinem Beispiel von NH_4Cl ähnlich sein würde (bei Zimmertemperatur!).

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass es einen grossen Unterschied zwischen diesen beiden Beispielen gibt. Bei Zimmertemperatur ist so wenig H_2 und O_2 vorhanden, dass diese Gase als neu hinzutretende Gasphase vernachlässigt werden können. Und wenn die Temperatur hoch genug wäre, damit eine messbare Menge von H_2 und O_2 neben dem Wasser gegenwärtig wäre, so war in der Tat das Beispiel vom Wasser dem Beispiele von NH_4Cl völlig analog, und die Anzahl der Freiheiten wäre auch hier zwei und nicht eins — weil man es in seinem Vermögen hat, ein Übermass von einem der beiden Gase herbeizuführen. Ist kein Übermass vorhanden, so verhält sich nur das System — und das ist der Sinn der sehr deutlichen Auseinandersetzungen von Prof. B. Roozeboom — wie ein monovariantes,

[1]) Diese Zeitschr. **45,** 496—504 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **43,** 741—744 (1903).

und in diesem Falle kann es zweckmässig sein, und ist es auch meistenteils, das System wie ein monovariantes zu betrachten. (Solche Spezialfälle werden oft sehr uneigentlich „indifferente Punkte" des Systems genannt.)

Vielleicht wird Dr. Wegscheider dieses einsehen, wenn ich die Bemerkung mache, dass man nicht nur bei einem System wie $NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$ als Spezialfall die beiden Produkte NH_3 und HCl in äquivalenter Menge nehmen kann, aber auch die Temperatur konstant lassen kann (ich habe diese Bemerkung schon in meinem vorigen Aufsatz gemacht). Es geschieht dann nichts, und das ursprünglich bivariante System wird sogar ein nonvariantes!

Ist es darum ein nonvariantes? Natürlich nicht.

Und wir betrachten in andern Beispielen oft den Druck als konstant, z. B. bei Schmelzprozessen, bei Gleichgewichten in flüssigen Lösungen usw., und auch dann wird die Anzahl der Freiheiten um eine vermindert. Aber wenn wir diese Probleme in ihrer vollen Allgemeinheit betrachten und auch den Druck variabel voraussetzen, so muss die Freiheitszahl um eine vermehrt werden.

Und nun kann ich das zweite Beispiel auf Seite 504 loc. cit. über das $CaCO_3$ übergehen, wo Herr Wegscheider sogar (bei 1000°) auf CO und O_2 als Bestandteile hinweist! Meine Antwort ist: Gewiss, wenn und sobald diese Gase in genügender Menge vorhanden sind.

Ich sagte schon oben: Jedermann weiss, welche Komponenten in jedem speziellen Fall zu wählen sind. Niemand wird z. B. auf den Gedanken kommen, bei seinen Versuchen auch das Glas der Apparate und die Luft in den Apparaten als Komponenten mitzuzählen. Und doch wird der Einfluss von diesen beiden Stoffen auf das Gleichgewicht in vielen Fällen grösser sein als der Einfluss des $H_2 + O_2$ bei flüssigem Wasser, oder von $CO + O_2$ bei $CaCO_3$!

Bei jedem System wird irgend ein möglich auftretender Stoff nur dann als Komponente betrachtet, wenn derselbe in genügender Menge vorhanden ist, d. h. in einer Menge, gross genug, um das Gleichgewicht beeinflussen zu können. Und darin wurzelt die ganze Komponentenfrage. Spezialfälle wie die zufällige Äquivalenz von Spaltungsprodukten, die Unveränderlichkeit von Temperatur oder Druck haben mit dieser Frage nichts zu schaffen. Es bleiben dies Spezialfälle eines allgemeineren Falles, und sie können als Systeme von eingeschränkter Freiheit betrachtet werden — wenn die Zweckmässigkeit das mitbringt.

Aber darum ist z. B. $NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl$ kein monovariantes

System: es bleibt ein bivariantes System, welches nur im erwähntem Spezialfall als monovariantes betrachtet werden kann.

Das alles ist deutlich genug, und ich bleibe denn auch bei meiner Meinung, dass es keine Komponentenfrage gibt: die Sache versteht sich von selbst. Und ich kann Herrn Wegscheider noch auf ein besonders instruktives Beispiel hinweisen, nämlich auf einen Aufsatz von Prof. Bakhuis Roozeboom über: „Gleichgewichte im System Azetaldehyd und Paraldehyd"[1]). Er wird daraus ersehen, dass man es bei gewissen Systemen — wo die Transformation der beiden Komponenten ineinander Verzögerung erleiden kann — in seinem Vermögen hat, das Mischungsverhältnis dieser Komponenten beliebig zu ändern, so dass eine unendliche Reihe Spezialfälle eines einzigen allgemeinen Gleichgewichts entstehen: „Nous voyons ainsi, que les équilibres particuliers, qui se présentent dans une transformation possible d'une des deux composantes dans l'autre, peuvent toujours être considérés comme provenant de l'intersection[2]) de la figure générale[2]) dans l'espace, représentant les équilibres des phases, avec la surface représentant les équilibres moléculaires dans chaque phase."

[1]) Arch. Néerl. 8, 97—103 (1903).
[2]) Wir spatiieren.

Hilversum, 20. Dezember 1903.

Bemerkungen A. J. Batschinskis:
I. Über das Gesetz der geraden Mittellinie.
II. Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen.
Erwiderung hierzu

von

G. Bakker.

I. In dieser Zeitschrift **41**, 6 (1902) bemerkt A. J. Batschinski, dass man das Gesetz des geraden Durchmessers von Cailletet und Mathias [welches aussagt, dass die Summe der Densitäten von Flüssigkeit und Dampf (gesättigt) eine lineare Funktion der Temperatur ist] ableiten kann aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung und der Dampfdruckformel von Athanase Dupré. Gefunden wird aber die nicht lineare Beziehung:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b} \, \frac{1}{\frac{n}{T} - (1 + m)},$$

n und m sind die Konstanten in der Formel:

$$\frac{d \log p}{dt} = \frac{n - mT}{T^2}$$

von Dupré, und nur durch Vernachlässigung von $\frac{n}{T}$ mit Bezug auf $(1 + m)$ erhält man einen linearen Ausdruck für $D_1 + D_3$. Dass man ohne diese Vernachlässigung keine lineare Beziehung für $D_1 + D_3$ erhalten kann, ist auch auf folgende Weise ersichtlich.

In dieser Zeitschrift **18**, 646 (1895) habe ich gezeigt, dass die van der Waalssche Gleichung (a = Konstante) und die Beziehung von Cailletet und Mathias zusammen folgende Dampfdruckformel geben:

$$p = \mu \frac{(T - T_0)^a}{T^\beta}. \tag{1}$$

Eine Formel also, deren Gestalt der von Bertrand und Paul Haber ähnlich ist.

Auch wenn die Konstante a der van der Waalsschen Zustandsgleichung ersetzt wird durch die Funktion von Clausius oder durch die van der Waalssche Funktion:

$$a = a_1 e^{1 - \frac{T}{T_k}} \quad (a_1 = \text{Konstante}),$$

erhält man noch immer eine Dampfdruckformel der Gestalt (1).

Dass Bertrand Konstanten berechnet, welche der Dampfdruck durch Formel (1) präsentiert, beweist aber wenig für den wissenschaftlichen Wert dieser Formel, denn es gibt so viel Formeln, welche den Dampfdruck sehr genau darstellen.

Übrigens zeige ich in meinem Aufsatz durch Berechnung weiter, dass die van der Waalssche Zustandsgleichung nicht vereinbar ist mit der Beziehung von Cailletet und Mathias.

II. Durch Batschinski wird bemerkt, dass meine Beziehung für die Verdampfungswärme zu kleine Werte liefert. Bezüglich hierauf bemerke ich, dass in meiner Arbeit: „Theorie der vloeistoffen en dampen" 1888 (Inaugural-Dissertation) nur für unveränderliche Molekeln die Beziehung:

$$\lambda = a(\varrho_1 - \varrho_2) \tag{2}$$

bewiesen ist (λ = innere Verdampfungswärme, ϱ_1 und ϱ_2 bezw. Densität der Flüssigkeit und des Dampfes, a = Konstante.) Nur wenn die Grösse a der Zustandsgleichung von van der Waals sich nicht mit der Temperatur ändert, und die Grösse b eine Volumenfunktion ist, kann Beziehung (2) aus dieser Gleichung gefunden werden. Ist a aber eine Temperaturfunktion, so wird, wie ich in dieser Zeitschrift **12**, 280 (1893) gezeigt habe:

$$\lambda = \left(a - T\frac{da}{dT}\right)(\varrho_1 - \varrho_2). \tag{3}$$

Über die wissenschaftliche Bedeutung der Funktionen a, welche durch Clausius und van der Waals vorgeschlagen sind, sehe man meinen Aufsatz: „Bemerkung über den Molekulardruck", Diese Zeitschrift **12**, 280 (1893). Weiter lenke ich noch die Aufmerksamkeit auf einen zweiten Aufsatz: „Bemerkung über die Funktion a in der Zustandsgleichung von van der Waals", Diese Zeitschrift **14**, 664 (1894).

In bezug auf die Berechnung von Batschinski mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals (modifiziert durch Clausius), bemerke ich noch, dass schon van Laar diese Rechnung durchgeführt hat. Siehe noch: „Die innere Verdampfungswärme einer Flüssigkeit", Wied. Ann. **9**, 1129 (1902).

Erwiderung.

Von

G. Helm.

In der von Herrn Scheye aufgenommenen Diskussion bin ich genötigt, noch einmal das Wort zu ergreifen, weil er Widersprüche in meinen Darlegungen aufzuweisen versucht, die darin nicht enthalten sind.

1. Ich hatte in meiner Antwort[1]) gesagt, dass in Gleichung (5) des Scheyeschen Aufsatzes[2]) dS im allgemeinen nicht Null gesetzt werden dürfe, womit der in jenem Aufsatze entwickelte Einwand gegen das Intensitätsgesetz beseitigt ist. Herr Scheye aber in seiner Erwiderung[3]) „stellt fest", dass ich meine Ansichten in einem wesentlichen Punkte geändert hätte, weil ich die Annahme $\delta S = 0$, die ich in Formel (25) meines Buches Seite 276 mache, jetzt für im allgemeinen unzulässig erkläre. Indessen, Gleichung (5) mit ihrem dS hat eine ganz andere Bedeutung als meine, δS enthaltende Ungleichung (25). Mit seiner Gleichung (5) wollte Herr Scheye nachweisen, dass das Intensitätsgesetz bei einer bestimmten Gruppe von Vorgängen, den nichtumkehrbar adiabatischen, bei denen sich ausser der Entropie nur eine einzige Extensität ändert, nicht zutreffe. Setzt man da noch $dS = 0$, so beschränkt man, wie der Aufsatz von Scheye selbst angibt, die Untersuchung auf umkehrbare adiabatische Vorgänge und erhält für diese $i = I$, wie es den Tatsachen entspricht.

Dagegen umfasst meine Formel (25) alle möglichen Änderungen; setzt man in ihr $\delta S = 0$, sowie alle $\delta M = 0$, eins derselben ausgenommen, so untersucht man — ganz unabhängig davon, wie sie verwirklicht werden kann — die Möglichkeit, dass Bedingungen bestehen, unter denen sich nur eine einzige Extensität M zu verändern vermag. Es ergibt sich, dass sich diese trotzdem nicht ändert, wenn kein Intensitätsunterschied vorliegt, — und das gerade ist der Sinn des Intensitätsgesetzes, wie ich hoffte, ihn durch die Erörterungen, die an jene Formel auf Seite 276 meines Buches angeschlossen sind, verdeutlicht zu haben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 498 (1903). [2]) Diese Zeitschr. **44**, 495 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **45**, 627 (1903).

Denn die gewöhnliche Fassung des Gesetzes, in der der Energie ein „Bestreben“ zugeschrieben wird, ist, wie dort ausdrücklich gesagt wurde, eine Abkürzung für die Tatsache, dass bei Intensitätsunterschieden $i - I$ eine gewisse Änderung dM stets eintritt, sobald durch Einhaltung bestimmter Bedingungen gewisse Änderungen ausgeschlossen sind. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so gelten zwar die Formeln (25) und (24) auch noch, aber sie sind nicht so bequem wie das Prinzip der virtuellen Bewegungen, dem analog sie gestaltet sind, zu verwenden, weil die Abhängigkeit der verschiedenen M voneinander nicht von vornherein klar zu übersehen ist, und jedenfalls sind sie bisher zur Beschreibung der Erscheinungen nicht verwertet worden.

1b. Auch auf ein zweites, in seiner ursprünglichen Arbeit geäussertes Bedenken kommt Herr Scheye wieder zurück, das zu beseitigen ich in meiner damaligen Antwort allerdings „keinen Versuch gemacht“ habe, weil es so einfach zu erledigen ist. Die Energie, die beim Stosse von einem Körper m_2 auf den andern m_1 übertragen wird, ergibt sich nämlich aus der Formel $u_2 d(m_1 u_1)$ sogleich, wenn man bedenkt, dass während des Stosses sich u_1 und u_2 verändern. Die Geschwindigkeit u_2 des stossenden Körpers sinkt von ihrem Anfangswerte c_2 herab, während die des gestossenen von c_1 aus ansteigt; für jeden Augenblick des Stosses aber besteht die Gleichung $m_1 u_1 + m_2 u_2 = m_1 c_1 + m_2 c_2$, aus der $d(m_1 u_1) = -d(m_2 u_2)$ folgt, so dass die in jedem Zeitdifferential vom stossenden Körper verlorene Energie $-u_2 d(m_2 u_2)$ der gleichzeitig zum gestossenen Körper übergegangenen $u_2 d(m_1 u_1)$ gleichkommt. Der Unterschied dieses Betrages und des Zuwachses $u_1 d(m_1 u_1)$ an kinetischer Energie im gestossenen Körper bestimmt die gleichzeitig umgeformte Energie.

2. Dass in der zweiten Phase des elastischen Stosses die kinetische Energie des stossenden Körpers durch Vermittlung der Volumenenergie an den gestossenen übertragen wird, ist eine zulässige und wohl auch die allgemein übliche Auffassung. Jedenfalls ist nach dem, was ich unter 1. ausgeführt habe, mit Erscheinungen, bei denen sich gleichzeitig zwei verschiedene Energieformen ändern, nichts gegen das Intensitätsgesetz auszurichten, das ohne weiteres nur an den Erscheinungen geprüft werden kann, in denen eine einzige Energieform ihre Verteilung ändert. Der elastische Stoss gehört zu diesen Erscheinungen, wenn er als Ganzes aufgefasst wird, d. h. die oben unter 1b. angegebenen Differentiale über die ganze Stossperiode integriert werden; die Einzelvorgänge aber, in die man den Stoss zerlegt, sind nicht Erscheinungen jener Art. Das Intensitätsgesetz bedarf also gegenüber dem elastischen

Stosse nicht sowohl einer „präzisern Fassung", als einer präzisern Anwendung.

3. Ich habe in meiner Antwort gesagt, dass Wiedeburgs Übergangsintensität i etwas anderes ist, als die Intensität I im gewöhnlichen Sinne des Wortes. Was Herr Scheye darauf erwidert, ist gegenüber der klaren Definition Wiedeburgs:

$$i = I + W \frac{dM}{dt},$$

oder der Darstellung Seite 315 meines Buches:

$$de = i dM = I dM + W \cdot \left(\frac{dM}{dt}\right)^2 dt$$

nicht verständlich, denn dass Wiedeburg den Begriff der Energieform de anders fasst, als es üblich ist, wurde a. a. O. so deutlich hervorgehoben, dass daraus kein Missverständnis hergeleitet werden kann.

Referate.

17. Ein Apparat zur kontinuierlichen Vakuumdestillation von Charles F. Mabery (Proc. Amer. Acad. **38**, 3—5. 1902; Amer. Chem. Journ. **29**, 171—173. 1903). Enthält eine ausführliche Beschreibung des vom Verf. im Verlaufe seiner ausgedehnten Untersuchungsreihe über das Petroleum entwickelten bequemen Apparates. Ohne die der Abhandlung beigegebene Zeichnung kann derselbe nicht in Kürze erklärt werden. *A. A. Noyes.*

---

18. Eine thermochemische Konstante von F. W. Clarke (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 882—892; 1902; Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, 45—57. 1902). **Ein neues Gesetz in der Thermochemie** von Franz Wigglesworth Clarke (Proc. Washington Acad. of Sciences **5**, 1—37. 1903). Die erste dieser Abhandlungen ist eine vorläufige Mitteilung, deren Inhalt mit vielen Zusätzen in der zweiten wiedergegeben ist. Es wird gezeigt, dass die molare Verbrennungswärme (K) (wenn der Kohlenwasserstoff und das gebildete Wasser gasförmig sind) der 14 von Thomsen studierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen durch die Formel $4K =$ konst. $\times (11c - 8n)$ ausgedrückt werden kann, wo c die Zahl der bei der Verbrennung von vier Molekülen verbrauchten Sauerstoffmoleküle und n die Zahl der Atombindungen in einem einzelnen Molekül sind. (Beispielsweise sind für Methan $c = 8$ und $n = 4$; für Azetylen, $c = 10$, $n = 3$). Die Abweichungen der Konstanten von ihrem Mittelwert (13873) sind, von einem Falle abgesehen, nicht grösser als 1·6 %. Diese Gleichung wird wie folgt interpretiert. $8n \times 13800$ Kal. stellen die durch Dissoziation der vier Moleküle in einzelne Kohlenstoff- und Wasserstoffatome absorbierte Wärme und $11c \times 13800$ Kal. die durch Verbindung dieser Atome mit molekularem Sauerstoff entwickelte Wärme dar. Infolgedessen schliesst die Gleichung die Gültigkeit folgender Prinzipien in sich ein: 1. Die Bildungswärme eines fetten Kohlenwasserstoffs aus den einzelnen Atomen ist der Zahl der Atombindungen im Molekül proportional und von der Art der Atome unabhängig. 2. Die Verbindungswärme eines einzelnen Kohlenstoffatoms mit Sauerstoff ist gleich der von vier Wasserstoffatomen mit demselben Element.

Diese Prinzipien lassen sich auch auf die von Thomsen untersuchten 20 Halogenderivate, mit Ausnahme von Tetrachlormethan anwenden. In diesen Fällen gelten mit derselben Genauigkeit wie vorher die Gleichungen $4K = 13800\,(11c - 8n + h)$, $4K = 13800\,(11c - 8n + 2h_1)$ und $4K = 13800\,(11c - 8n + 4h_2)$, in denen h, h_1 und h_2 die Zahlen der bei Verbrennung von vier Molekülen der Halogenverbindung entstehenden Chlor, resp. Brom- oder Jodmoleküle bedeuten. Daraus lässt sich schliessen, dass 13800, 2×13800 und 4×13800 Kalorien die Bildungswärmen eines Mols Chlor, resp. Brom und Jod aus den einzelnen Atomen darstellen.

Diese letzterwähnte Tatsache und die Ganzzahligkeit der Koeffizienten der

andern Grössen *n* und *c* weisen darauf hin, dass 13800 Kal. eine Wärmemengeeinheit ist, von der irgend ein kleines Vielfaches bei jeder Atombindung involviert ist; dementsprechend, belegt sie der Verf. mit dem besondern Namen „Henotherm" (von ἑνόω sich vereinigen). Z. B. folgt aus den obigen Gleichungen, dass die Verbindungswärme eines freien Kohlenstoffatoms mit einem freien Wasserstoff- oder Halogenatom oder mit einem andern Kohlenstoffatom, ganz unabhängig davon, ob dabei einfache, doppelte oder dreifache Bindung eintritt, immer zwei Henothermen ist.

Eine interessante Bestätigung dieser Schlussfolgerungen wird durch die Tatsache geliefert, dass die bei Addition von Brom an neun Substanzen, die doppelte Bindungen enthalten, in Tetrachlorkohlenstofflösung entwickelte Wärme immer zwei Henothermen (vier im Falle des Diallyls) ist; dies ist gerade das, was des Verf. Theorie verlangt, denn es finden zwei Atombindungen (unter Entwicklung von vier Henothermen) und die Dissoziation eines Moleküls von Brom (unter Absorption von zwei Henothermen) statt; drei komplexe sauerstoffhaltige Verbindungen geben indes eine abnorme Wärmetönung.

Aus denselben oben angeführten Gleichungen folgt noch ausserdem, dass die Verbindungswärme eines freien Kohlenstoffatoms oder von vier freien Wasserstoffatomen mit einem Sauerstoffmolekül gleich 11 Henothermen ist; dies ist aber augenscheinlich eine zusammengesetzte Grösse, die gleich ist der Differenz zwischen der Verbindungswärme eines Kohlenstoffs, resp. von vier Wasserstoffatomen mit freien Sauerstoffatomen und der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls. Indem der Verf. die etwas willkürliche Annahme macht, dass die letztere Wärmemenge gleich einem Henotherm ist, schliesst er, dass die erstere Wärmemenge gleich 12 Henothermen oder 164400 Kal. ist. Es wird die Tatsache betont, dass ein Henotherm seinem Werte nach fast identisch ist mit der Neutralisationskonstante (13700 Kal.) starker Säuren und Basen, welcher Prozess ja ein einfacher Fall einer Atombindung ist.

Die Verbrennungswärmen von zehn aliphatischen Aminen lassen sich ebenfalls bis auf 2% durch eine Formel ausdrücken, die der für die Halogenverbindungen gebrauchten, vollständig analog ist; dabei müssen neun Henotherme (123300 Kal.) für die Dissoziationswärme des Stickstoffmoleküls genommen werden. Ammoniak und die vier Cyanverbindungen, für welche Daten vorhanden sind, bilden eine Ausnahme; die Verbrennungswärmen der letzten vier Substanzen können aber richtig berechnet werden, wenn der Bindung $C\equiv N$ der Wert von fünf Henothermen, an Stelle von zwei Henothermen, zugeordnet wird.

Acht Schwefelverbindungen folgen einer Formel, welche der bei den Aminen verwendeten ähnlich ist; dabei wird ein Glied eingeführt, welches die Verbrennungswärme freier Schwefelatome darstellt.

Bei den einfachen und gemischten Äthern gilt dieselbe Formel wie bei den Kohlenwasserstoffen. Die bei der Auflösung jeder der Bindungen in $C-O-C$ absorbierte Wärme hat daher denselben Wert (zwei Henothermen) wie in den Gruppen $C-H$, $C-Cl$, $C-Br$, $C-J$, $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$, $C-N$ und $C-S$. Im Falle der andern Sauerstoffverbindungen und aller aromatischen Verbindungen müssen jedoch additionelle Konstanten hinzugefügt werden.

Endlich sei noch erwähnt, dass, wenn der Verf. seine Werte für die Dissoziation der Chlor-, Brom- und Jodmoleküle zu den Verbindungswärmen der gasförmigen Halogene mit verschiedenen Metallen und den Lösungswärmen der re-

sultierenden Salze in Wasser addiert, er für alle drei Halogene nahezu identische Summen findet. Es ist demnach der Wärmeeffekt dieser Atombindungen wiederum konstant, wodurch die Werte des Verf. für die Dissoziationswärmen der Halogene bestätigt werden.

Ob diese wichtigen theoretichen Schlüsse wirklich berechtigt sind, kann nur durch eine eingehende Untersuchung der Frage festgestellt werden, ob die nahe Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Wärmetönungen lediglich durch die Willkür der Wahl von selbst einer integralen Anzahl von Henothermen für die Wärmetönung der einzelnen elementaren Vorgänge bedingt werden konnte. Von zwei Seiten (von Loeben, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **34**, 174 und Thomsen (**43**, 487) sind die Betrachtungen des Verf. schon einer ungünstigen Kritik unterzogen worden. *A. A. Noyes.*

---

19. Zusammenstellung der Literaturquellen über niedrige Temperaturen von J. S. Shearer (Phys. Review **15**, 243—254. 1902). Es wird eine Liste der Titel der seit dem Jahre 1890 über niedrige Temperaturen veröffentlichten wissenschaftlichen Arbeiten samt Namen des Verf. und der Zeitschrift gegeben. Die Titel sind in sieben Hauptgruppen eingeteilt. In der Gruppe „chemische Erscheinungen" finden sich acht Titel. *A. A. Noyes.*

---

20. Ein Gefäss zur Messung des elektrischen Widerstandes von Flüssigkeiten von W. Walter Dinwiddie (Phys. Review **15**, 237—238. 1902). Das Gefäss besteht aus einer geraden, engen, horizontalen Röhre von einem Meter Länge, deren Enden mittels Korke in viel weitern, die Elektroden enthaltenden Röhren befestigt sind. Der mittlere Querschnitt der Röhre wird zuerst durch wägen derselben, wenn sie mit Wasser gefüllt ist, bestimmt. Der Zweck der Vorrichtung ist, Studierende in die Lage zu versetzen, absolute Widerstandsmessungen auszuführen. *A. A. Noyes.*

---

21. Die Elektroaffinitätstheorie von Abegg und Bodländer von James Locke (Amer. Chem. Journ. **28**, 403—410. 1902). Die Abhandlung bildet eine Fortsetzung der Diskussion über die Berechtigung und den Wert der im Titel genannten Theorie (**32**, 182; **41**, 377; **42**, 507). Der Verf. wiederholt und erweitert seine frühern Einwände gegen diese Theorie und besteht darauf, dass dieselben durch die neulich erschienene Entgegnung von Abegg und Bodländer nicht widerlegt worden sind, und behauptet, dass nach dem Zugeständnis dieser Forscher selbst andere Einflüsse in so vielen Fällen den Einfluss der Elektroaffinität verdecken, dass der Wert dieses neuen Prinzips vom Standpunkte der chemischen Klassifikation nur gering sein kann. *A. A. Noyes.*

---

22. Einwirkung von in verschiedenen Lösungsmitteln gelöster Salzsäure auf Metalle von Harrison Eastman Patten (Journ. Phys. Chem. **7**, 153—189. 1903). Qualitative Beobachtungen werden über die Wirkung von trocknem Chlorwasserstoff gelöst in wasserfreiem Chloroform, in Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorid, Benzol, Siliziumtetrachlorid, Zinnchlorid, Phosphortrichlorid, Arsentrichlorid, Antimonchlorid, Schwefel- und Thionylchlorid auf zwanzig verschiedene Metalle ange-

stellt. Aus den Versuchen wird der Schluss gezogen, dass Lösungen mit kaum merklicher Leitfähigkeit oft heftig auf gewisse Metalle, insbesondere Zink, Magnesium und Aluminium einwirken, und dass die Erscheinung einer sehr spezifischen Natur ist, indem sie von der chemischen Affinität abhängt, nicht aber, wie es scheint, von der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung oder von der Bildungswärme, resp. Löslichkeit des Metallchlorids.

Ausserdem wird gegen die Annahme, dass Ionisation eine unbedingte Voraussetzung chemischer Reaktion ist, bestritten.

In einer Nachschrift verteidigt der Verf. seine Resultate gegen die vom Prof. Remsen bei der Diskussion des Vortrages gemachten Bemerkungen. Derselbe fand nämlich, dass beim Zusammenbringen von trocknem Zink und trockner Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol zwar eine geringe Wasserstoffentwicklung eintrat, dass aber dieselbe schon nach weniger als zwei Minuten aufhörte und erst nach Öffnen der Röhre und Anhauchen der Lösung wiederum anfing. Der Verf. behauptet nun, dass die von Prof. Remsen gebrauchten Materialien nicht, wie die seinigen, vollständig trocken waren, und dass ein wenig Wasser durch Hydratisierung des Überzuges von Zinkchlorid auf dem Metall und Verwandlung desselben in eine Paste der Reaktion hinderlich ist. Er hat seinen eignen Versuch vor Zeugen wiederholt und dasselbe Resultat wie früher erhalten.

A. A. Noyes.

---

23. Löslichkeit, elektrolytische Leitfähigkeit und chemische Aktion in flüssiger Cyanwasserstoffsäure von Louis Kahlenberg und Herman Schlundt (Journ. Phys. Chem. 6, 447—462. 1902). Die Grössenordnung der Löslichkeit und Leitfähigkeit von etwa 150 organischen und anorganischen Substanzen in flüssiger Cyanwasserstoffsäure wird zuerst festgestellt. Darauf werden quantitative Daten über die Leitfähigkeit bei 0° und für verschiedene Konzentrationen von 13 Salzen, vier Basen und sieben Säuren mitgeteilt, wodurch die Angaben von Centnerszwer (39, 217) vervollständigt werden. Die Leitfähigkeit der sechs untersuchten Kaliumsalze, sowie die des Chlorammoniums, ist zwei- bis dreimal so gross wie in wässeriger Lösung unter entsprechenden Bedingungen; die des Silbernitrats ist dagegen annähernd viermal so klein wie in wässeriger Lösung.

Die Leitfähigkeit des Wismut- und Antimonchlorids, des Pyridins, der Essigsäure, der Cyanessig-, Trichloressig- und Trichlormilchsäure beträgt weniger als 2% von der der Kaliumsalze.

Salzsäure und Schwefelsäure, Amylamin, Strychnin und Morphin sind mässig gute Leiter, scheinen aber auf das Lösungsmittel chemisch einzuwirken, was auch mit den übrigen Säuren der Fall gewesen sein mag. Bei fast allen Substanzen steigt die molare Leitfähigkeit sehr rasch mit der Verdünnung.

Beobachtungen qualitativer Natur wurden ausserdem angestellt über die Wirkung von in flüssiger Cyanwasserstoffsäure gelösten starken Säuren auf verschiedene Metalle und Karbonate. *A. A. Noyes.*

---

24. Eine Untersuchung der Leitfähigkeit gewisser Salze in Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und in Mischungen aus diesen Lösungsmitteln von Harry C. Jones und Charles F. Lindsay (Amer. Chem. Journ. 28, 329—370. 1902). Es wurde eine Reihe systematischer Leitfähigkeitsmessungen

von Jodkalium, Bromammonium, Strontiumjodid und Lithiumnitrat in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Mischungen derselben bei 0° und 25° und bei Verdünnungen von 32 oder 64 bis 1024 Litern ausgeführt. Einige Messungen wurden auch mit Jodkadmium und Ferrichlorid in denselben Lösungsmitteln und mit Strontiumjodid in Propylalkohol und 50%iger Mischung desselben mit Wasser gemacht.

Bei allen diesen Salzen mit Ausnahme von Jodkadmium besitzt die Leitfähigkeit in der Methylalkoholwassermischung ein Minimum; dasselbe ist sehr deutlich bei beiden Temperaturen, ist aber viel mehr ausgesprochen bei 0° als bei 25°.

Ein solches Minimum existiert auch in Äthylalkoholwassergemischen bei 0°, aber nicht bei 25°. Die Mischungen aus Methyl- und Äthylalkohol zeigen die Erscheinung des Minimums nicht; die Leitfähigkeit in einer 50%igen Mischung ist aber geringer als das Mittel der Leitfähigkeiten in den beiden reinen Lösungsmitteln.

Unter Annahme der Richtigkeit der Dutoit und Astonschen Hypothese, dass das Dissoziationsvermögen der Lösungsmittel mit der Assoziation ihrer Moleküle wächst, suchen die Verff. die Abnahme des Leitvermögens durch eine Verminderung der molekularen Assoziation jedes Lösungsmittels durch das andere zu erklären. Da aber, sogar bei einer Verdünnung von 1024 Litern, die maximale Abnahme der Leitfähigkeit bei 0° in den Methylalkohol-Wassergemischen ungefähr 50% von derjenigen in reinem Wasser oder Methylalkohol beträgt, so muss die durch Vermischen der Lösungsmittel erzeugte Wirkung in erster Linie einer grossen Abnahme in der Wanderungsgeschwindigkeit und erst in zweiter der Verminderung des Dissoziationsgrades zugeschrieben werden. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass die angenommene Änderung in der molekularen Assoziation der Lösungsmittel tatsächlich stattfindet, und dass dieselbe in irgend einer Weise mit der Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit im Zusammenhange steht.

Es ist zu bedauern, dass die Verff. die Bedeutung ihres experimentellen Materials mit Bezug auf die zwei Faktoren — Dissoziation und Wanderungsgeschwindigkeit — von denen die Leitfähigkeit abhängt, nicht näher diskutieren; hoffentlich beabsichtigen sie, diese Lücke in einer zweiten Abhandlung auszufüllen.

In Anbetracht der gegenwärtigen Anhäufung von wissenschaftlichen Daten, ist es von erster Wichtigkeit, dass die Forscher sich völlig klar darüber werden, dass ihre quantitativen Messungen, wenn noch so sorgfältig gemacht, einen grossen Teil ihres wissenschaftlichen Wertes verlieren, wenn die begründeten Schlussfolgerungen nicht sorgfältig untersucht, explizite ausgesprochen und kurz zusammengefasst sind. — Nicht minder zu bedauern ist es, dass die Verff. ihre Resultate in den jetzt schon fast ganz veralteten Siemensschen Einheiten ausgedrückt haben. *A. A. Noyes.*

---

25. Über die elektrolytische Darstellung von Jodoform aus Azeton von Howe Abbott (Journ. Phys. Chem. 7, 84—91. 1903). Nach dem Verf. liefern die folgenden Bedingungen bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Azeton, Jodkalium und Natriumkarbonat die beste Ausbeute an Jodoform: Temperatur 75°; Stromdichte 0·9—1·35 Ampère pro qdm.; Zusammensetzung der Anodenlösung — 6 g Na_2CO_3 und 10 g KJ in 100 ccm Wasser; Zusatz von 5·5 ccm Azeton in aufeinanderfolgenden kleinen Portionen von je 0·5 ccm. Unter diesen Bedingungen

war die Ausbeute bezogen auf die Elektrizitätsmenge 60%, bezogen auf das Azeton — 12·3%. Bei Reduktion der Azetonmenge auf ein Fünftel belaufen sich die beiden Ausbeuten auf 41, bezw. 47%. *A. A. Noyes.*

---

26. Über den Durchgang eines Gleichstroms durch eine elektrolytische Zelle von S. L. Bigelow (Journ. Phys. Chem. **6**, 603—629. 1902). Die Abhandlung beschäftigt sich mit der alten Frage der kontinuierlichen Stromleitung von Elektrolyten bei Spannungen, die unterhalb der zur elektrochemischen Zersetzung nötigen, liegen. Diese Frage zog auf sich die Aufmerksamkeit der Physiker seit Faradays Zeiten, wobei das Vorhandensein einer „metallischen" Leitfähigkeit ebenso oft behauptet, wie verneint wurde. In der vorliegenden Arbeit diskutiert der Verf. zuerst alle die verschiedenen Ansichten, die zu verschiedenen Zeiten ausgesprochen wurden, und beschreibt darauf eine Anzahl von Versuchen, welche zeigen, dass ein Strom wochenlang durch einen Elektrolyten hindurchgehen kann bei Spannungen unterhalb der Zersetzungsspannung des Wassers. Die Stärke dieses Stroms hängt von der Menge des in der Lösung gelösten Gases (Sauerstoff, Wasserstoff), nicht aber von der Konzentration des Elektrolyten ab.

Er schliesst daraus, dass der beobachtete Strom nicht durch die von der Dissoziation des Elektrolyten herrührenden Ionen, sondern von einer bis jetzt nicht erkannten, den gelösten Gasen entstammenden Ionenart transportiert wird. Die folgende Hypothese wird zur Erklärung der Erscheinung vorgeschlagen. Ein gelöstes Gas befindet sich in einem den verdünnten Gasen ähnlichen Zustande; demgemäss sind einige seiner Moleküle fähig, positive, andere unter ihnen negative Ladungen zu übertragen (Thomson).

Ein Wasserstoffmolekül plus ein Korpuskel der Elektrizität ist negativ geladen, ein Molekül minus ein Korpuskel ist positiv geladen.

Der Lösungsvorgang genügt, um auf eine unbekannte Weise diesen ionisierten oder elektronisierten Zustand herbeizuführen. Der äusserst geringe Strom, der unterhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten beobachtet wird, wird durch diese elektrisierten Moleküle transportiert, während bei gewöhnlicher Elektrolyse die gewöhnlichen Ionen die Träger der Elektrizität sind. *H. M. Goodwin.*

---

27. Elektrolyse des Wassers von W. R. Whitney (Journ. Phys. Chem. **7**, 190—193. 1903). Der Verf. ist der Meinung, dass Bigelows hypothetische Erklärung (siehe vorhergehendes Ref.) des Stromdurchgangs durch Wasser unterhalb der Zersetzungsspannung vollständig überflüssig ist; die Erscheinung erklärt sich nämlich in befriedigender Weise durch das Helmholtzsche Prinzip, nach welchem die gegenelektromotorische Kraft an den Elektroden sich stetig vermindert und bis auf die Grenze Null heruntergeht, wenn der Druck des mit ihnen in Berührung stehenden Sauerstoff- und Wasserstoffgases immer kleiner und kleiner wird. Ist der Druck dieser Gase kleiner als der äussere Druck, so können die auf den Elektroden abgeschiedenen Gase — Sauerstoff und Wasserstoff — nur durch die langsamen Vorgänge der Diffusion und Konvektion entfernt werden, so dass die Wasserzersetzung nicht schnell mit sichtbarer Gasentwicklung vor sich gehen kann. Die Depolarisation der Sauerstoffelektrode durch den gelösten Wasserstoff ist ebenfalls ein wichtiger Faktor. Der Verf. beweist, dass die Er-

scheinung nicht, wie Bigelow annimmt, im Widerspruch mit den Gesetzen der Energetik steht; denn die freie Energie der Gase, nicht aber ihre Gesamtenergie, nimmt mit ihrem Druck in demselben Masse ab, wie die zu ihrer Erzeugung nötige elektrische Arbeit. *H. M. Goodwin.*

28. Über die Umwandlung des Zinksulfats von H. F. Barnes und H. L. Cooke (Journ. Phys. Chem. **6**, 172—177. 1902). In einer frühern Arbeit (6, 79; 36, 636) zeigten die Verff., dass die Umwandlungstemperatur von $ZnSO_4.7H_2O$ in $ZnSO_4.6H_2O$ auf elektrischem Wege bestimmt, bedeutend niedriger ausfällt, als wenn man sie durch direkte Löslichkeitsmessungen ermittelt; die beiden Werte sind bezw. 38·75° und 39·95°. Da der erstere Wert auch von vielen andern Forschern gefunden worden ist, so war es möglich, dass die Gegenwart von Merkurosulfat in der Clarkzelle den Grund für die Differenz bildet. Versuche haben nun gezeigt, dass die Umwandlungstemperaturen bei Anwesenheit und Abwesenheit von Merkurosulfat um einen sehr geringen Betrag differieren, dass aber beide Werte kleiner sind, als der durch die Löslichkeitsmethode gelieferte; die vorhandene Differenz kann daher nicht durch das Zugegensein des genannten Salzes erklärt werden. *H. M. Goodwin.*

29. Die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen von S. B. Christy (Amer. Chem. Journ. **27**, 354—420. 1902). Diese, nunmehr an einer den Chemikern zugänglichern Stelle publizierte Arbeit besteht aus dem experimentellen Teile der unter demselben Titel bereits früher veröffentlichten und in dieser Zeitschrift besprochenen Arbeit (**41**, 123). *H. M. Goodwin.*

30. Ein flüssiges Potentiometer: Bestimmung elektrolytischer Widerstände mittels Gleichstrominstrumenten von Carl Hering (Western Electrician **30**, 411. 1902). Es wird ein Verfahren beschrieben zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten mit Hilfe gewöhnlicher Westoninstrumente mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit. Der durch den in einer rechteckigen Wanne befindlichen Elektrolyten fliessende Strom wird mittels eines Ampèremeters gemessen. Zwei Hilfselektroden aus Gold werden in bestimmter Entfernung voneinander ins Bad eingetaucht und die zwischen ihnen bestehende Potentialdifferenz durch eine entgegengesetzt gerichtete, deren Betrag durch ein Voltmeter gemessen wird, kompensiert. Wenn der Querschnitt des Troges bekannt ist, lässt sich aus den gefundenen Daten der spezifische Widerstand der Flüssigkeit berechnen. *H. M. Goodwin.*

31. Über die Theorie des elektrolytischen Gleichrichters von K. E. Guthe (Phys. Review **15**, 327—335. 1902). Der Verf. fasst als Ursache der bekannten an der Aluminiumanode auftretenden Erscheinungen nicht, wie man es gewöhnlich tut, das Vorhandensein eines Überzugs von Aluminiumhydroxyd von hohem Widerstand auf, sondern die Bildung einer flüssigen Schicht von, aller Wahrscheinlichkeit nach, Sauerstoff, die in einer Haut von Oxyd oder Hydroxyd eingeschlossen ist.

Diese Schicht verhindert den Übergang der negativen Ionen von der Elektrode in die Lösung. Diese Ansicht wird durch viele Versuche unterstützt. Die

Resultate derselben sind wie folgt: erstens, Temperatursteigerung vergrössert den Strom durch die Elektrode; zweitens, die Konzentration des Elektrolyten ist ohne Einfluss; drittens, die Natur des Elektrolyten ist von geringer Bedeutung solange die Reaktionen an der Anode sich ähnlich bleiben: zwei Beobachtungsreihen mit Lösungen von Alaun, Kaliumferrocyanid und Zinnsulfat, und mit solchen von Alaun, Rochelles Salz und Kupfersulfat gaben dem entsprechend nahezu identische Polarisationskurven. Eine Aluminiumanode in Chloridlösungen verhält sich dagegen ganz verschieden, wobei das Chlor (wenn die Elektrode als Kathode gebraucht wird) ähnlich dem Wasserstoff zu wirken scheint. Diese Gase scheinen vom Überzug nicht mit Leichtigkeit zurückgehalten zu werden und bieten daher der Entladung der Ionen in die Lösung hinein nur geringen Widerstand.

Der Überzug wird mit einer Art halbdurchlässiger Membranen verglichen. Eine Eisenkupfer-Cyanidmembran besass auch die Fähigkeit, ähnlich der Aluminiumzelle, den Strom in einer Richtung zu unterdrücken. Es wird die Möglichkeit hervorgehoben, dass die gewöhnliche Polarisation in gleicher Weise einer zwischen Lösung und Elektrode entstehenden flüssigen Membran aus reinem Wasser zuzuschreiben sei. *H. M. Goodwin.*

---

32. Einfluss des Lösungsmittels auf elektrolytische Leitung von Harrison Eastman Patten (Journ. Phys. Chem. **6**, 554—601. 1902). Dies ist ein sehr langer Artikel, in welchem sich der Verf. auf den Standpunkt stellt, dass die Arrheniussche Theorie unzureichend und der Begriff der molekularen Leitfähigkeit unbegründet ist; demgemäss drückt er seine Leitfähigkeitsmessungen an einer Anzahl organischer Lösungsmittel nicht auf die gewöhnliche Weise aus und diskutiert dieselben nicht vom Standpunkte der Dissoziationstheorie. Die aus seinen Versuchen gezogenen Hauptschlüsse scheinen die folgenden zu sein: erstens, die Erniedrigung der spezifischen Leitfähigkeit von nicht wässerigen Lösungen durch Zusatz von reinem Lösungsmittel ist annähernd proportional der Zahl der hinzugefügten Moleküle, worauf eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung begründet werden kann; zweitens, Konowalows Resultate (Wied. Ann. **49**, 733; **12**, 793), dass die Leitfähigkeit von Lösungen mit dem Wärmeeffekt der chemischen Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff wächst, und dass die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen mit dem kleinen Molekularvolumen des Wassers im Zusammenhang steht, werden als unhaltbar betrachtet; und drittens, die Leitung der Elektrizität durch eine Lösung beruht auf der Tatsache, dass während des Lösungsvorgangs eine Verbindung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel stattfindet, so dass der Grad der elektrischen Leitfähigkeit von den Bestandteilen dieser Verbindung und möglicherweise von ihrer Anordnung abhängt. Wegen weiterer Auskunft muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. *H. M. Goodwin.*

---

33. Über die relativen Geschwindigkeiten der Ionen in Lösungen von Silbernitrat in Pyridin und Azetonitril von Herman Schlundt (Journ. Phys. Chem. 6, 159—172. 1902). Die Überführungszahlen des Silbers in Acetonitril und Pyridinlösungen von Silbernitrat wurden mittels der Methode von Nernst und Loeb für verschiedene Konzentrationen, beginnend mit $^1/_{40}$-mol., bestimmt. Die gefundenen Zahlen wachsen in beiden Fällen von 0·383—0·473, bezw. von 0·326—0·440

an. Es wird der Überzeugung Ausdruck gegeben, dass dieses Anwachsen der Überführungszahl eine allen Salzen mit starker Affinität zum Lösungsmittel gemeinschaftliche Eigenschaft ist. *H. M. Goodwin.*

---

34. Versuche über die elektrolytische Reduktion des Kaliumchlorats von G. H. Burrows (Journ. Phys. Chem. **6**, 417—426. 1902). Es werden Versuche beschrieben über den Einfluss der Anoden- und Kathodenstromdichten, der Temperatur und der Dauer der Elektrolyse auf die Reduktion des Kaliumchlorats zu Chlorid bei Verwendung von Kupferelektroden. Berechnet man den elektrischen Wirkungsgrad auf der Grundlage, dass $3 \times 26 \cdot 8$ Ampèrestunden zur Reduktion eines Mols Kaliumchlorat erforderlich sind, so erhält man für den Fall, dass Anode und Kathode beide in derselben Abteilung sind, einen Wirkungsgrad von nahezu 200%. Dies gilt zwischen weiten Grenzen von Temperatur und Konzentration unabhängig von der Kathodendichte. Eine hohe Stromdichte an der Anode ist nützlich. Anwesenheit freier Säure vermindert den Wirkungsgrad sehr bedeutend.

Um diesen abnorm hohen Wirkungsgrad zu erklären, wurden Versuche ausgeführt, bei denen Anode und Kathode sich in verschiedenen Abteilungen befanden. An der Anode fand man eine direkte Reduktion von Chlorat zu Chlorid im Betrage von 58%, wobei Kupferchlorür oder Kupferoxyd entstand. An der Kathode fand wenig oder gar keine Reduktion statt. Wenn aber vor der Elektrolyse zur Kathodenportion Kupfersulfat hinzugefügt wurde, so stellte sich eine Reduktion zu Chlorid im Betrage von 91% ein. Dieses Resultat stimmt mit dem von Binz über den Einfluss einer Zinkanode oder hinzugefügten Zinksalzes auf die elektrolytische Reduktion des Indigo. Der in der Zelle mit einer einzigen Abteilung erhaltene hohe Wirkungsgrad rührt infolgedessen davon her, dass an der Kathode Kupfer vorhanden ist, das an der Anode in Lösung gegangen ist.

H. M. Goodwin.

---

35. Die Theorie des elektrolytischen Gleichrichters von K. Norden (Elec. World and Engineer **38**, 681—682. 1901). Die Abhandlung enthält eine vorzügliche Darstellung der verschiedenen Ansichten über die Wirkungsweise des elektrolytischen Aluminiumwechselstromgleichrichters. Die Annahme, dass der Strom am Durchgang in einer Richtung durch anodische Polarisation verhindert ist, ist unhaltbar, da die bei geöffnetem Stromkreis gemessene Polarisation sehr klein ist. Die Annahme, dass die Wirkung dem sehr hohen Widerstand einer auf der Anode sich bildenden Haut zuzuschreiben ist, steht in besserer Übereinstimmung mit den beobachteten Tatsachen, ist aber nicht im stande, einige der Erscheinungen zu erklären. Kohlrauschs Theorie der Polarisationskapazität von Metallelektroden liefert eine noch bessere Erklärung, da nach ihr das gebildete Häutchen als das Dielektrikum eines Kondensators, dessen beide Belegungen die Anode und die Schicht elektrisch geladener Ionen sind, funktioniert. Diese Theorie erklärt die von Colzeniusz und Andrews beschriebenen Erscheinungen der Phosphoreszenz und des Funkelns der Aluminiumanode, indem sie dieselben als stille und disruptive Entladungen des Kondensators auffasst.

Der Verf. bespricht die Ergebnisse seiner frühern Untersuchung (Zeitschr. für Elektrochemie, 1899) über die chemische Zusammensetzung der auf der Anode

gebildeten Haut. Durch intermittierende Wirkung des Stromes wurde eine zur Analyse genügende Menge der Haut erhalten; ihre Zusammensetzung erwies sich als die des normalen Aluminiumhydroxyds $Al(OH)_3$ und nicht die des Oxyds. Diese Substanz reagiert aber mit verdünnter Schwefelsäure auch unabhängig von jeder elektrolytischen Wirkung unter Bildung eines basischen Sulfats. Die partielle Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in Elektrolyten im allgemeinen, infolge seiner gleichzeitig sauren und basischen Funktionen wird zur Erklärung der Tatsache, dass die isolierende Kraft der Anodenhaut nach Unterbrechung des Stromes rasch verloren geht, benutzt. Dieselbe Wirkung muss dann aber auch während des Durchgangs eines Wechselstromes stattfinden, wodurch sich erklärt, wie der Strom im stande ist, durch die Haut hindurchzugehen, wenn die Elektrode zur Kathode wird. Nach dieser Ansicht müsste der Wirkungsgrad verschiedener Elektrolyte in gleichrichtenden Zellen ihrem Auflösungsvermögen für das Hydroxyd proportional sein, eine Schlussfolgerung, die mit den Tatsachen in Übereinstimmung steht. *H. M. Goodwin.*

---

36. Theorie der Edison Nickel—Eisenzelle von E. F. Roeber (Elec. World and Engineer 37, 1105—1108; 38, 599—600. 1901). In dieser Arbeit wird die Ionentheorie auf die Konzentrationsänderungen angewandt, die im neuen Edisonschen Nickel—Eisenelement und allen ähnlichen Elementen stattfinden, in denen der wesentliche Vorgang beim Laden und Entladen in einem Transport von Sauerstoff von einer Elektrode zur andern besteht. Da Kaliumhydroxyd der Elektrolyt ist, so sind die am Transport des Stromes beteiligten Ionen $K^{\cdot}$ und OH'. Unter der Annahme, dass die Reaktion an den Eisen- und Nickeloxydplatten bei der Entladung nach den Schemen:

$$Fe + 2\,OH = FeO + H_2O$$

und:

$$NiO_2 + 2K + H_2O = NiO + 2KOH$$

verlaufen und unter Zugrundelegung der Hittorfschen Überführungszahlen für $K^{\cdot}$ und OH' berechnet der Verf. die in der Batterie infolge der Ionenwanderung und der elektrochemischen Prozesse an den Elektroden stattfindenden Veränderungen. Die Konzentration an der Eisenelektrode nimmt ab, an der Nickelelektrode nimmt sie zu; die totale Konzentration der Flüssigkeit im Element bleibt dagegen unverändert. Dies, im Gegensatz zum Vorgang im Bleiakkumulator, wo die Konzentration an beiden Elektroden und infolgedessen die Konzentration der gesamten Lösung bei der Entladung abnimmt, bewirkt eine schnellere Diffusion und Ausgleichung der Konzentrationen an den Elektroden, als es im Bleiakkumulator der Fall ist; die aufgestellten Behauptungen, dass während der Ladung und Entladung die Konzentration der Lösung im Element konstant bleibt, werden also hierdurch bestätigt. Eine exakte experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Schlüsse ist jedoch zur Zeit unmöglich, da nur wenige Daten über die Zelle zur Publikation gelangt sind.

In der zweiten Abhandlung zeigt der Verf., dass die Konzentrationsänderungen an den Elektroden im Nickel—Eisenelement von der Natur der Elektroden, d. h. davon, ob das Oxyd die Zusammensetzung NiO_2 oder Ni_2O_3 hat, unabhängig sind. Zum Vergleich der elektromotorischen Kraft der Zelle mit der nach Thomsons Regel berechneten ist jedoch eine genaue Kenntnis der reagierenden Substanzen erforderlich. Von den drei zum Vorschlag gekommenen Reaktionen:

$$NiO_2 + Fe = NiO + FeO \text{ (Edison)}$$

$$2\,NiO + Fe = Ni_2O_3 + FeO \text{ (Marsh)}$$

und: $$Ni_2O_3 + Fe = 2\,NiO + FeO$$

ist die Rechnung auf Grund vorliegender Daten nur für die letzte möglich. Der berechnete Wert der thermochemischen elektromotorischen Kraft ist $1{\cdot}47 - (-0{\cdot}04) = 1{\cdot}51$ Volt, wo 1·47 Volt der Bildungswärme von FeO aus Fe und O, und $-0{\cdot}04$ Volt der endothermen Reaktion $2\,NiO + O = Ni_2O_3$ entsprechen. Der von Kennelly für die Spannung am Anfang der Entladung angegebene Wert von 1·5 Volt steht in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert. *H. M. Goodwin.*

---

37. **Die Edisonsche Akkumulatorenbatterie** (Elec. World and Engineer 38, 647—648. 1900). Edison hat sich eine neue Modifikation seiner Akkumulatorenbatterie patentieren lassen, in der Zink die oxydierbare Elektrode, Kupfer- oder Nickeloxyd der Depolarisator und ein Alkalizinkat der Elektrolyt sind. Der Erfinder behauptet, dieses bereits bekannte Element durch Innehaltung gewisser Vorsichtsmassregeln bei der Herstellung der Elektroden reversibel gemacht zu haben. Die Kupferoxydelektrode wird hergestellt durch Reduktion von Kupferkarbonat mit Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur, Formen der Masse zu Elektroden, darauffolgende Oxydation durch Erhitzen zu Kuprioxyd und Reduktion des letztern auf elektrolytischem Wege zu metallischem Kupfer. Das dieser Art dargestellte Kupfer soll bei der Oxydation zu Kupferoxydul während der Ladung der Zelle ein unlösliches Oxyd liefern. Ein nicht schwammiger zusammenhängender Niederschlag von Zink wird durch Anwendung eines dünnen, vielfach durchlöcherten Magnesiumbleches als Elektrodenträger erzielt.

H. M. Goodwin.

---

38. **Die dynamische Isomerie des Thioharnstoffs und des Rhodanammoniums** von J. E. Reynolds und E. A. Werner (Journ. Chem. Soc. 83, 1—8. 1903). Beim Erhitzen des Thioharnstoffs, resp. Rhodanammoniums geht bekanntlich ein Teil der einen Substanz bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustands in die andere über. Da nun die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches von verschiedenen Forschern verschieden gefunden worden ist, haben die Verff. das Studium dieses Gleichgewichts wieder aufgenommen. Eine grössere Menge sorgfältig getrockneten Rhodanammoniums (etwa 1 kg) wurde in einem Glyzerolbade rasch auf 170°, bez. 182° erhitzt, und zu bestimmten Zeiten wurden kleine Portionen der geschmolzenen Masse herausgenommen und mittels einer Jodlösung titrimetrisch analysiert. Als Ergebnis ihrer Versuche finden die Verff., dass das Gleichgewicht einem Gehalt an Thioharnstoff von etwa 25% entspricht (bei 182° scheint der Gehalt an Thioharnstoff etwas kleiner als bei 170° zu sein). Dieser Zustand stellt sich schon nach 40 Minuten ein. Nach längerm, mehr als etwa eine Stunde dauerndem Erhitzen tritt eine merkliche Zersetzung ein.

Da die obige Zusammensetzung der einer Verbindung CSN_2H_4, $(NH_4CNS)_3$ entspricht, und aus der vorher geschmolzenen Masse kristallinische Aggregate von gleicher Zusammensetzung getrennt werden konnten, wollen die Verff. daraus auf die Bildung der genannten Verbindung schliessen und das Aufhören der isomeren Umwandlung im Gleichgewichtspunkte darauf zurückgeführt wissen.

Bestimmungen der Schmelzpunkte verschiedener Gemische von Thioharnstoff und Rhodanammonium ergaben eine Schmelzpunktskurve der einfachsten Gestalt,

mit einem bei 106° liegenden eutektischen Punkte. Das bei dieser Temperatur schmelzende Gemisch hatte dieselbe Zusammensetzung wie das Gleichgewichtsgemisch.

Beim Auskristallisieren des abgekühlten Gleichgewichtsgemisches aus einer kleinen Menge heissen Azetons erhält man die Verbindung CSN_2H_4, NH_4CNS. Aus Alkohol aber setzt sich die bei 144° schmelzende Verbindung $(CSN_2H_4)_3$, NH_4CNS ab, die auch durch langsames Abkühlenlassen der heissen wässerigen Lösung gewonnen werden kann. Ferner haben die Verff. noch eine andere Verbindung $(CSN_2H_4)_4$, NH_4CNS dargestellt.

Zu dem Obigen muss der Ref. bemerken, dass auch, wenn die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches diejenige der Verbindung CSN_2H_4, $(NH_4CNS)_3$ ist, die Schmelzpunktskurven jedenfalls nicht auf die Bildung einer Verbindung, sondern vielmehr bloss auf das Vorhandensein eines eutektischen Gemisches schliessen lassen. *Alex. Findlay.*

---

39. Die Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. III. von S. Young (Journ. Chem. Soc. **83**, 68—77. 1903). Der Verf. zeigt, dass, wenn die Dampfdrucke von Gemischen zweier Flüssigkeiten durch die Formel:

$$P = \frac{pP_A + (100 - p)P_B}{100}$$

(siehe vorhergehendes Ref.), genau ausgedrückt werden können, die Beziehung zwischen den Dampfdrucken und der molaren Zusammensetzung der Gemische bei konstanter Temperatur durch eine fast geradlinige Kurve dargestellt werden kann. Je grösser der Unterschied zwischen dem Siedepunkt von A und B, desto mehr weicht die Kurve für den Siedepunkt gegen Zusammensetzung von der Geraden ab, und desto grösser ist auch der molare Prozentsatz an A in demjenigen Gemisch, das die maximale Abweichung aufweist. Dieser Prozentsatz und die maximale Abweichung können durch zwei von dem Verf. abgeleitete und an einer Reihe Flüssigkeitspaare geprüfte Formeln ziemlich genau berechnet werden. Falls die Flüssigkeiten nicht chemisch nahe verwandt sind, haben diese Formeln nur eine beschränkte Gültigkeit.

Der Verf. erörtert ferner die Bedingungen für die Bildung einer Mischung mit maximalem, bez. minimalem Siedepunkte. *Alex. Findlay.*

---

40. Die Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. II. von S. Young und Emily C. Fortey (Journ. Chem. Soc. **83**, 45—68. 1903. Vgl. Ref. **42**, 712). Wie schon bei Chlorbenzol und Brombenzol gezeigt worden ist, lässt sich der Dampfdruck von binären Gemischen nahe verwandter Flüssigkeiten durch die Formel:

$$P = \frac{pP_A + (100 - p)P_B}{100},$$

wo P, P_A und P_B die Dampfdrucke der Mischung und der beiden Bestandteile A und B bei derselben Temperatur, und p den molaren Prozentsatz an A bedeuten, ausdrücken (in dem oben zitierten Ref. ist p gleich dem Gewichtsprozentsatz statt des molaren Prozentsatzes angegeben worden. Das vorige Ref. (**42**, 712) ist dementsprechend zu berichtigen). Diese Beziehung ist nun an andern Flüssigkeitspaaren, und zwar an Äthylazetat und Äthylpropionat, Toluol und Äthylbenzol, n-Hexan und n-Oktan, Benzol und Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol geprüft worden.

Dabei hat es sich herausgestellt, dass die obige Formel für die Dampfdrucke binärer Gemische chemisch nahe verwandter Substanzen gilt, auch wenn die kritischen Drucke der Flüssigkeiten sehr verschieden sind; sie verliert aber ihre Gültigkeit, wenn die Flüssigkeiten nicht mehr nahe verwandt sind.

Von den fünf Paaren nahe verwandter Flüssigkeiten, die untersucht worden sind, findet man nur bei Chlor- und Brombenzol, dass beim Vermischen überhaupt keine Temperatur- und Volumenänderung eintritt, und dass die Dampfdrucke der Gemische genau durch die obige Formel ausgedrückt werden. Jedoch sind auch bei den andern Substanzen die Temperatur- und Volumenänderungen beim Vermischen nur sehr klein, sowie auch die Abweichungen der beobachteten von den nach obiger Formel berechneten Dampfdrucken.

Die Verff. haben ferner die Dampfdrucke von Toluol und von Äthylbenzol bestimmt, die auch in der folgenden Tabelle neben den mittels der Biotschen Formel berechneten Werten, wiedergegeben sind.

Toluol			Äthylbenzol		
Temperatur	Dampfdruck		Temperatur	Dampfdruck	
	aus der Kurve	nach der *Biot*schen Formel		aus der Kurve	nach der *Biot*schen Formel
70°	203·7	203·7	80°	126·4	126·4
80°	289·9	290·4	90°	182·6	182·6
90°	406·0	405·6	100°	257·6	257·9
100°	555·9	555·5	110°	357·1	356·6
110°	747·0	747·0	120°	482·7	483·3
120°	990·8	987·2	130°	641·5	642·9
130°	1288·0	1283·7	140°	841·4	840·2
140°	1646·0	1643·9			
150°	2073·0	2075·0			

Die Verff. machen darauf aufmerksam, dass aus mehrern Gründen auf die Existenz von Gemischen mit Siedepunktsminimum bei Tetrachlorkohlenstoff und Benzol geschlossen werden kann. *Alex. Findlay.*

---

41. Notiz über konstant siedende Gemische von S. Young (Journ. Chem. Soc. **83**, 77—83. 1903). Der Verf. hat die Zusammensetzung der von Thorpe schon im Jahre 1879 erhaltenen konstantsiedenden Mischung von Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol sowohl durch seine Destillationsmethode, wie auch durch Dichtebestimmungen ermittelt und folgende Zahlen erhalten: $CCl_4 = 79{\cdot}44$, $CH_3OH = 20{\cdot}56\,\%$.

In einem Addendum zu seinen in Gemeinschaft mit Miss Fortey ausgeführten Arbeiten, vergleicht der Verf. die Resultate ihrer Versuche mit denjenigen von Thayer, Ryland und Carveth, und in Anbetracht der daraus hervorgehenden Abweichungen macht er besonders darauf aufmerksam, dass, um zuverlässige Resultate zu erhalten, die Materialien sorgfältigst gereinigt und ein wirksamer Dephlegmator angewandt werden müssen. *Alex. Findlay.*

---

42. Nitroweinsäure und einige ihrer Ester von P. F. Frankland, H. L. Heathcote und Miss H. J. Hartle (Journ. Chem. Soc. **83**, 154—167. 1903). Die

Verff. haben die Nitroweinsäure, sowie die Dimethyl- und Diäthylmono- und -dinitrotartrate, die ausser der Dinitroweinsäure und des Diäthyldinitrotartrats bis jetzt nicht bekannt waren, dargestellt und sie insbesondere auf ihr Drehungsvermögen in methyl- und äthylalkoholischer und, mit Ausnahme der Säure, auch in Benzollösung untersucht. Dabei hat es sich herausgestellt, dass die Einführung von Nitrogruppen die Rechtsdrehung stark erhöht, wodurch sich die Nitrogruppe von den Akylgruppen (ausser der Phenazetyl- und Dichlorazetylgruppe), die zu einer Linksdrehung führen, unterscheidet. Die Rechtsdrehung ist bei den Mononitroverbindungen grösser als bei den Dinitroverbindungen. *Alex. Findlay.*

---

43. Die Hydrate und die Löslichkeit des Baryumazetats von J. Walker und W. A. Fyffe (Journ. Chem. Soc. 83, 173—182. 1903). Die Verff. haben die Löslichkeit des Baryumazetats zwischen 0° und 100° bestimmt und finden, dass die Löslichkeitskurve, entgegen der Angabe von Krasnicki, nicht aus nur einer Kurve, sondern aus drei, den drei festen Phasen Trihydrat, Monohydrat, anhydrischem Salze entsprechenden Kurven besteht. Aus den erhaltenen Zahlen, die auch in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind, geht hervor, dass die Löslichkeit des Trihydrats mit der Temperatur stark ansteigt, während das Monohydrat und das anhydrische Salz jedes ein Löslichkeitsminimum zeigen.

Temperatur	Gewichtsteile $Ba(C_2H_3O_2)_2$ auf 100 Teile Wasser	Feste Phase
0·3°	58·8	$Ba(C_2H_3O_2)_2$, $3H_2O$
7·9	61·6	„
17·5	69·2	„
21·6	72·8	„
24·1	78·1	„
26·2	76·4	$Ba(C_2H_3O_2)_2$, H_2O
30·6	75·1	„
35·0	75·8	„
39·6	77·9	„
40·5	79·0	$Ba(C_2H_3O_2)_2$
41·5	78·7	„
44·5	77·9	„
51·8	76·5	„
63·0	74·6	„
73·0	73·5	„
84·0	74·0	„
99·2	74·8	„

Mittels Löslichkeitsmessungen, sowie auch dilatometrisch wurde die Umwandlungstemperatur für das Trihydrat und das Monohydrat zu 24·7° und die für das Monohydrat und anhydrisches Salz zu 41° gefunden. *Alex. Findlay.*

---

44. Die Nitrierung von Diäthylmonobenzol- und Mono-*p*-toluyltartraten von P. F. Frankland, H. L. Heathcote und C. J. Green (Journ. Chem. Soc. 83, 168—173. 1903). Durch Einwirkung von kalter Salpetersäure auf Diäthylmonobenzoyltartrat, resp. Diäthylmono-*p*-toluyltartrat, erhielten die Verff. die bei

113·5°, resp. 104—105° schmelzenden Verbindungen Diäthylmono-*m*-nitrobenzoyltartrat, resp. Diäthylmononitro-*p*-toluyltartrat. Aus den Bestimmungen des Drehungsvermögens dieser Verbindungen, in Äthylalkohol, Äthylazetat, Benzol, Chloroform und Pyridin gelöst, geht hervor, dass das Drehungsvermögen in überaus hohem Masse durch das Lösungsmittel beeinflusst wird. So z. B. ist das Diäthylmono-*m*-nitrobenzoyltartrat in Benzollösung inaktiv, obwohl es in einer 2·7%igen Äthylazetatlösung eine Drehung von $[\alpha]_D^{20^\circ} = +29{\cdot}77^\circ$ besitzt. *Alex. Findlay.*

---

45. Der Zustand des Kohlendioxyds in wässeriger Lösung von J. Walker (Journ. Chem. Soc. **83**, 182—184. 1903). Es ist schon früher (**32**, 137) von dem Verf. der Schluss gezogen worden, dass das Kohlendioxyd in wässeriger Lösung wahrscheinlich bis zu etwa 20% hydratisiert ist. Der Verf. zeigt jetzt, dass dieser Schluss nicht stichhaltig ist, und liefert den Beweis, dass nach dem Massenwirkungsgesetz die Kohlensäure und ähnliche Substanzen in wässeriger Lösung dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen müssen, unabhängig von dem Verhältnis zwischen den anhydrischen und hydratisierten Teilen in der Lösung.

Alex. Findlay.

---

46. Qualitative Trennung von Arsen, Antimon und Zinn von J. Walker (Journ. Chem. Soc. **83**, 184—187. 1903). Die Natriumthiosalze von Arsen, Antimon und Zinn werden mittels Natriumperoxyd in resp. Natriumarseniat, -antimoniat und -stannat übergeführt. Die so erhaltene Lösung wird mit einem Überschuss von Chlorammonium gekocht, wodurch das Stannihydroxyd ausgefällt wird, während das Arseniat und Antimoniat in Lösung bleiben. Wird Schwefelwasserstoff durch das angesäuerte Filtrat geleitet, so fällt das Antimonsulfid aus, die Arsensäure aber bleibt in der Lösung. *Alex. Findlay.*

---

47. Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor unter dem Einfluss des Lichts von G. Dyson und A. Harden (Journ. Chem. Soc. **83**, 201—205. 1903). Hauptergebnisse dieser Arbeit sind folgende: Wird ein mittels Schwefelsäure getrocknetes Gemisch von Kohlenoxyd und Chlor dem Lichte ausgesetzt, so findet eine deutliche Periode der photochemischen Induktion statt; und der Induktionseffekt verschwindet langsam, wenn das Gasgemisch wieder ins Dunkle gebracht wird. Die Induktionsperiode wird durch Luftzusatz stark vermindert, aber die Gegenwart von $COCl_2$, HCl, Überschuss von CO, CCl_4-Dampf und kleine Mengen Wasserdampf scheinen keinen Einfluss auszuüben. Die Verff. glauben, dass dies zugunsten der Hypothese spricht, nach welcher das Licht eine spezifische Wirkung auf das Chlor bei Gegenwart eines Gases, mit dem es sich verbinden kann, ausübt (vergl. Mellor, **45**, 728). *Alex. Findlay.*

---

48. Die Absorptionsspektren der Metallnitrate von W. N. Hartley (Journ. Chem. Soc. **83**, 221—246. 1903). Im Anschluss an seine frühern Arbeiten (**42**, 245) sind noch andere Metallnitrate, sowie auch Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und alkoholische Lösungen von Äthylnitrat untersucht worden, woraus hervorgeht, dass bei denjenigen Metallen, die charakteristische Absorptionsbänder besitzen, Verschiedenheiten in der Lage und Intensität derselben auftreten, die von dem Molargewicht der Metalle abzuhängen scheinen. Der Einfluss

der Verdünnung ist bei der Salpetersäure entgegengesetzt dem beim Silbernitrat beobachteten, und das Absorptionsspektrum deutet auf eine grosse Verschiedenheit zwischen der Konstitution des Äthylnitrats und der Metallnitrate hin. Zum Schluss wird das ganze Tatsachenmaterial eingehend erörtert.

Der Verf. macht auf einige, in der vorigen Arbeit vorkommende Druckfehler aufmerksam, und zwar ist in der Tabelle (**42**, 245) nach *Er*, $^1/_8$-norm., und statt *Th* ($^1/_{100}$-norm.), *Th* ($^1/_4$-norm.) zu lesen. *Alex. Findlay.*

---

49. Der Einfluss von Molybdän- und Wolframtrioxyd auf das spezifische Drehungsvermögen der *l*-Milchsäure und des Kalium-*l*-laktats von G. G. Henderson und J. Prentice (Journ. Chem. Soc. **83**, 259—267. 1903). Im Anschluss an ihre früheren Arbeiten (**43**, 121) zeigen die Verff., dass das spezifische Drehungsvermögen des Kalium-*l*-laktats durch Auflösung von Molybdän-, bezw. Wolframtrioxyd erhöht wird, und dass die spezifische Drehung ein Maximum, und zwar $[\alpha]_D^{20^0} = +22{\cdot}69^\circ$, bez. $+10{\cdot}8^\circ$ erreicht, wenn die Substanzen im Verhältnis von 2 Molen $C_3H_5O_3K$ auf 1 Mol des Trioxyds zugegen sind. Daraus schliessen die Verff. auf die Bildung bestimmter Verbindungen von der Zusammensetzung $2C_3H_4O_3K,MoO_2$, bez. $2C_3H_4O_3K,WO_2$.

Dieselben Verbindungen erhält man durch die Auflösung von Natriummolybdat, resp. -wolframat in einer Lösung von *l*-Milchsäure.

Das Molybdäntrioxyd, nicht aber das Wolframtrioxyd, löst sich auch in einer wässerigen Lösung von *l*-Milchsäure auf, und die spezifische Drehung erreicht ein Maximum ($[\alpha]_D^{20^0} = +24{\cdot}78^\circ$), wenn die Säure und das Trioxyd in gleichen molaren Mengen zugegen sind, was auf die Bildung der Verbindung $CH_3CH(CO_2H)O.MoO_2OH$, bezw. $CH_3CH\left\langle\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}\right\rangle MoO_2$ hindeutet. Die Lösung ist ziemlich stark lichtempfindlich. *Alex. Findlay.*

---

50. Die Löslichkeiten und Umwandlungspunkte des Lithiumnitrats und seiner Hydrate von F. G. Donnan und B. C. Burt (Journ. Chem. Soc. **83**, 335—342. 1903). Die Verff. haben das Gleichgewicht im System Wasser—Lithiumnitrat vom Schmelzpunkt des Eises bis zu 71° hinauf studiert. Dabei stellte es sich heraus, dass es zwei Hydrate des Lithiumnitrats, und zwar das schon bekannte Trihydrat und das von den Verff. entdeckte Halbhydrat gibt. Die Richtung der Gefrierkurve wurde durch kryoskopische Messungen bis zu $-2{\cdot}5^\circ$ herunter bestimmt und der kryohydratische Punkt mit Eis und Trihydrat als feste Phasen wurde auf $-17{\cdot}8^\circ$ festgelegt.

Die Löslichkeit des Trihydrats nimmt mit der Temperatur rasch zu und zeigt bei 29·88° ein Temperaturmaximum (Schmelzpunkt des Trihydrats). Die Löslichkeit wird durch folgende Zahlen ausgedrückt.

Temperatur:	0·10	10·50	12·10	13·75	19·05	22·10°
Gewichtsteile $LiNO_3$ auf 100 Teile Lösung:	34·8	37·9	38·2	39·3	40·4	42·9

Bei 29·6° tritt ein zweiter eutektischer Punkt mit dem Trihydrat und Halbhydrat als feste Phasen auf, und von dort an dehnt sich die Löslichkeitskurve des Halbhydrats bis zu 61·1° aus, wo das Halbhydrat sich in das anhydrische Salz umwandelt, und die Löslichkeitskurve einen entsprechenden Knick aufweist. Dieser

Umwandlungspunkt wurde auch auf dilatometrischem Wege bestimmt. Folgende Tabelle gibt die erhaltenen Daten wieder.

	Löslichkeit des Halbhydrats				Löslichkeit des anhydrischen Salzes	
Temperatur:	43·6	50·5	55·0	60·0	64·2	70·9°
Löslichkeit:	60·8	61·3	63·0	63·6	64·9	66·1

Alex. Findlay.

---

51. Ein neuer Dampfdichteapparat von J. S. Lumsden (Journ. Chem. Soc. 83, 342—349. 1903). Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem mit einem Quecksilbermanometer verbundenen Gefäss. Nachdem eine konstante Temperatur sich eingestellt hat, lässt man eine bekannte Menge Substanz in das nunmehr verschlossene Gefäss hineinfallen, und man misst den bei konstant gehaltenem Volumen hervorgerufenen Überdruck. Wenn einmal der durch eine bestimmte Menge einer Substanz von bekanntem Molargewicht erzeugte Druck gemessen worden ist, so lässt sich das Molargewicht einer beliebigen Substanz aus den Gasgesetzen berechnen. Durch eine kleine Abänderung des Apparats kann man die Substanz auch unter vermindertem Drucke verdampfen lassen. Die mit diesem Apparat zu erzielende Genauigkeit ist eine wenigstens ebenso grosse wie mit dem V. Meyerschen. *Alex. Findlay.*

---

52. Eine neue Form des Pyrometers von J. S. Lumsden (Journ. Chem. Soc. 83, 347—351. 1903). Im wesentlichen ist dies derselbe Apparat wie der im vorhergehenden Referat beschriebene. Lässt man eine bekannte Menge Substanz im Apparat verdampfen, und misst man den dadurch erzeugten Druck, so lässt sich die Temperatur aus der Gasgleichung berechnen. Der Apparat kann aus Glas, Porzellan oder Metall hergestellt werden, und hohe Temperaturen können innerhalb einiger weniger Grade gemessen werden. *Alex. Findlay.*

---

53. Die Destillation des Chlorwassers von A. Richardson (Journ. Chem. Soc. 83, 380—390. 1903). Wird Chlorwasser destilliert, so findet man im Destillat unterchlorige Säure und im Rückstand Chlorwasserstoffsäure, aber die Menge des erstern nimmt wegen der Zunahme des Chlorwasserstoffs im Rückstand mit der Dauer der Destillation ab. Wird das Chlorwasser am Rückflusskühler gekocht, so findet man in der Lösung nur sehr wenig gebundenes Chlor.

Alex. Findlay.

---

54. Über die bei einigen Kobaltsalzen auftretenden Farbenänderungen von W. N. Hartley (Journ. Chem. Soc. 83, 401—405. 1903). Gestützt auf seine spektroskopischen Messungen will der Verf. die von Donnan und Basset (45, 124) gegebene Erklärung der Farbenveränderungen bei den Kobaltsalzen nicht annehmen, sondern sie vielmehr auf Hydratationsvorgänge zurückgeführt wissen. Die Spektren einer bei 20° gesättigten wässerigen Lösung zwischen 23 und 93° sind von denen einer Lösung in Chlorwasserstoffsäure, in welcher wahrscheinlich eine Verbindung zwischen dem Salze und der Säure vorhanden ist, verschieden. Den Einfluss eines Zinkchlorid-, bez. Quecksilberchloridzusatzes führt der Verf. auf die Bildung von Doppelsalzen zurück. *Alex. Findlay.*

Bücherschau.

Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik von W. Nernst. Vierte Auflage. XIV + 749 S. Stuttgart, F. Enke 1903. Preis M. 16.

Nernsts theoretische Chemie ist längst ein regelmässiger Bestandteil in der Bibliothek jedes Jüngers unserer Wissenschaft geworden, so dass eine neue Wertung des Werkes an dieser Stelle nicht erforderlich ist. Es sei daher nur hervorgehoben, dass die vierte Auflage durch ein kurzes und sehr anschauliches Kapitel über die Tatsachen und Theorien vermehrt worden ist, die sich an die elektrochemischen Eigenschaften der Gase geknüpft haben, und die unter dem Namen der Elektronentheorie zusammengefasst werden. *W. O.*

Théorie analytique de la chaleur, mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière par J. Boussinesc. Tome II. XXXII + 625 S. Paris, Gauthier-Villars 1903.

Über den allgemeinen Charakter dieses sehr bemerkenswerten Buches ist bereits bei Gelegenheit der Anzeige des ersten Bandes (**40**, 128) berichtet worden. Die in dem vorliegenden zweiten Bande behandelten Gegenstände sind: Erkaltung und Erwärmung durch Strahlung; Leitung in kristallinischen Stäben, Platten und Massen; Konvektionsströme; mechanische Theorie des Lichts. — Was die Behandlung anlangt, so lassen wir den Verf. reden: „Dieser zweite Band enthält wegen der hier behandelten Fragen mehr Formeln als der erste. Er ist aber in dem gleichen Geiste geschrieben worden, dass nämlich die mathematische Analyse nur in dem Masse eingeführt wird, als zur Festlegung der Vorstellungen und zur Erreichung numerischer Resultate erforderlich erschien. Wie im ersten Bande, sind auch hier die Probleme soviel als möglich in konkreter, sowohl geometrischer wie physikalischer Gestalt dargelegt worden.“ *W. O.*

Die Chemie in der neuesten Zeit. Rede, gehalten bei der Inauguration als Rektor Magnificus an der Karl-Franzens-Universität in Graz von Zd. H. Skraup. Graz, Leuschner & Lubensky 1904. Preis M. —.50.

„Wenn mit aller Strenge und mit aller Vorurteilslosigkeit die Bilanz der Chemie für die letzten zehn bis zwanzig Jahre gezogen wird, muss auch der leidenschaftlichste Vertreter der organischen Chemie zugeben, dass der wissenschaftliche Hauptgewinn nicht der ältern, sondern der neuern, physikalischen Schule zu verdanken ist und ihr auch noch in der nächsten Zukunft zufallen dürfte.“ Über dies Leitmotiv sind die sehr beachtenswerten Ausführungen des Grazer Chemikers gehalten, der selbst einer der erfolgreichsten Arbeiter auf dem Gebiete der organischen Synthese ist.

Wenn wir Physikochemiker diese Anerkennung dankbar entgegennehmen, so entsteht bei uns naturgemäss die Frage, die auch der Verf. behandelt: in welcher Weise kann sich die physikalische Chemie der organischen nützlich erweisen? Dass sie sie einfach ablösen sollte, ist ausgeschlossen; ist doch das besondere Talent im Aufspüren neuer Stoffe, in dem Vorauswissen der Eigenschaften von Substanzen, die es noch gar nicht gibt, eine Form der wissenschaftlichen Be-

gabung, die gerade den Physikochemiker strenger Observanz mit aufrichtiger Bewunderung erfüllt. Des Verf. Antwort, dass mit den inzwischen gewonnenen allgemeinen Begriffen die Denk- und Ordnungsmittel des Organikers vertieft werden sollen, dass insbesondere die bloss zählende Valenzlehre in eine messende umzuwandeln ist, werden wir mit der Überzeugung entgegennehmen, dass dies in der Tat das erlösende Wort ist, denn eine solche Entwicklung liegt im Wesen jedes geschichtlichen Fortschrittes in der Wissenschaft. Man darf vielleicht hinzufügen, dass eine derartige quantitative Vertiefung der organischen Chemie sich auch für die Technik von entscheidender Bedeutung erweisen wird, denn sie wird künftig gestatten, die Bedingungen bester Ausbeuten bis zu einem gewissen Grade vorauszusehen.

Somit sei der höchst anregende Vortrag jedem zur Beachtung empfohlen.

W. O.

Handbuch der Elektrochemie von F. B. Ahrens. Zweite, völlig neubearbeitete Auflage. X + 686 S. Stuttgart, F. Enke 1903. Preis M. 15.—.

Dies Handbuch darf neben den vorhandenen ausgezeichneten Werken über Elektrochemie eine Stelle für sich dadurch beanspruchen, dass es das Schwergewicht auf die technische Seite des Gebietes legt. So wird nach einer Einleitung über Stromquellen, Messhilfsmittel und dergl. die Theorie auf rund 15 Seiten abgehandelt, während die angewandte Elektrochemie reichlich zwei Drittel des Werkes beansprucht. Insofern ist es also eine willkommene Ergänzung der vorerwähnten Werke, welche umgekehrt die Theorie in den Vordergrund stellen.

W. O.

Schloemilchs Handbuch der Mathematik. Zweite Auflage, herausgegeben von R. Henke und R. Heger. Erster Band: Elementarmathematik. XII + 611 S. Zweiter Band: Höhere Mathematik, I. Teil. VIII + 765 S. Leipzig, J. A. Barth 1904. Preis je M. 20.—.

Bei dem immer grösser werdenden Bedürfnis nach Beherrschung der wichtigsten Methoden und Fertigkeiten in der niedern wie höhern Mathematik, das sich gegenwärtig nicht nur bei dem Physikochemiker, sondern bei jedem Chemiker, sei er Lehrer oder Techniker, geltend macht, ist eine Vermannigfaltigung der Lehrhilfsmittel von grösstem Nutzen. Das gegenwärtige ist von dem Gesichtspunkte aus bearbeitet worden, dem Leser das Eindringen nötigenfalls auch ohne die Hilfe eines Lehrers zu ermöglichen; es wird also gerade den ältern Chemikern, die auf das Selbststudium zur Erweiterung ihrer Kenntnisse angewiesen sind, besonders willkommen sein. In der Tat findet man die Darstellung überall ungemein schlicht bei aller sachlichen Strenge, und so wird der Jünger, der sich diesen seit der halbvergessenen Schulzeit vom Geruch ausserordentlicher Schwierigkeiten erfüllten Hallen, der Not gehorchend, nicht dem eignen Trieb, zu nähern wagt, sich freundlich berührt fühlen von der Unmittelbarkeit, mit der er geführt wird.

Der erste Band umfasst: die Operationen der allgemeinen Arithmetik; die Gleichungen; die niedere Analysis; die Planimetrie, Trigonometrie und Stereometrie. Im zweiten Bande finden sich entwickelt: die darstellende Geometrie; die analytische Geometrie der Ebene; die des Raumes; die Differentialrechnung. Der dritte Band, die Integralrechnung enthaltend, steht in baldiger Aussicht.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass das bewährte Werk sich auch den neu heranwachsenden Geschlechtern als ein zuverlässiger und verhältnismässig bequemer Führer bewähren und lieb machen wird. *W. O.*

Das Leben im Weltall von L. Zehnder. 125 S. Tübingen und Leipzig, J. C. B. Mohr 1904. Preis M. 2.50.

Der Verfasser hat sich in verschiedenen Büchern bemüht, den seit Demokrit und Descartes bisher immer wieder gescheiterten Versuch einer mechanischen Konstruktion alles Geschehens auszuführen, ohne dass ein erheblich anderer Erfolg zu verzeichnen wäre, als ihn seine zahllosen Vorgänger erreicht haben. Das vorliegende Bändchen bringt seine Lehren in möglichst kurzer und allgemeinverständlicher Gestalt; ob ihm ein besseres Schicksal beschieden sein wird, mag der Zukunft zu entscheiden überlassen bleiben, doch gut ist die Prognose nicht. Will man sich von dem Mass an Urteil und Gerechtigkeit überzeugen, über welches der Verfasser verfügt, so braucht man nur Seite 10 seine Meinung über die Energetik zu lesen: „Es hat sich aber gezeigt, dass die Energetik ungemein viel verschiedene Hypothesen nötig hat. Fast für jede Erscheinungsart muss wieder eine neue Hypothese ersonnen werden, um sie mit der Energetik in Einklang zu bringen. Demnach wird auch die Energetik kaum ernst genommen, weder von einem Physiker, noch von einem Chemiker. Sie entstand wie ein Strohfeuer, und wie ein solches verschwindet sie wieder.“ Es dürfte schwierig sein, in den gleichen Raum eine grössere Anzahl von Unrichtigkeiten zu komprimieren, als dieser Erguss enthält. *W. O.*

Die Praxis des organischen Chemikers von L. Gattermann. Sechste Auflage. X + 367 S. 342 S. Leipzig, Veit & Co. 1904. Preis geb. M. 7.—.

Die vorliegende Anleitung ist aus den zahlreichen Auflagen, die sie in verhältnismässig kurzer Zeit erfahren hat, so wohl bekannt, dass eine besondere Beschreibung ihres Inhalts nicht mehr erforderlich ist. Die sechste Auflage ist von der vorigen nur durch eine kleine Erweiterung verschieden. *W. O.*

Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse von P. Jannasch. Zweite Auflage. XVI + 450 S. Leipzig, Veit & Co. 1904. Preis geb. M. 8.—.

Die besondern Eigentümlichkeiten, die diese Anleitung zur quantitativen Analyse von den zahlreichen Konkurrenten unterscheiden, sind bereits bei der Anzeige der ersten Auflage (**22**, 479) eingehend gekennzeichnet worden. Die vorliegende Neuauflage ist in vielen Beziehungen ein neues Buch, indem der Verf. insbesondere die inzwischen eingehend bearbeitete Aufschliessung mit Bortrioxyd, sowie die auf der Anwendung von Hydroxylamin und Hydrazin beruhenden Trennungsmethoden aufgenommen hat. Bezüglich der theoretischen Seite bemerkt der Verf. in der Vorrede: „Entsprechend der Tendenz dieses Buches, wesentlich ein Führer in der praktischen Laboratoriumstätigkeit des Chemikers zu sein, habe ich vorläufig auf ein näheres Eingehen in die jetzt zu so hoher Bedeutung herangereiften physikalisch-chemischen Analysenverhältnisse noch verzichtet, hoffe aber, in einer nächsten Auflage besser orientiert und unterstützt darin durch eigene wissenschaftliche Forschungen, diese fühlbare Lücke in zweckdienlicher Art eben-

falls ausfüllen zu können.“ Auf diese Anerkennung seitens eines Mannes, der sein ganzes wissenschaftliches Leben fast ausschliesslich der analytischen Spezialforschung gewidmet hat, darf die physikalische Chemie mit Genugtuung hinweisen.

W. O.

Theorie der Elektrizität und des Magnetismus von Z. Classen. I. Bd. Elektrostatik und Elektrokinetik. V + 184 S. (Sammlung Schubert, B. XLI.) G. J. Göschensche Verlagshandlung, Leipzig 1903. Preis geb. M. 5.—.

Der Verfasser weiss den vielbehandelten Gegenstand in eigener Auffassung und knapper Form derart zu behandeln, dass auch weitergehende Ansprüche befriedigt werden. *W. O.*

Alfred Werners Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der karbozyklischen Verbindungen von E. Bloch. IV + 88 S. Wien und Leipzig, C. Fromme 1903. Preis M. 3.—.

Der Verfasser fängt mit erkenntnistheoretischen Darlegungen im Sinne Machs an, verspricht auch, in solchem Sinne den von ihm gewählten Gegenstand zu bearbeiten, fährt aber bei der Ausführung seines Planes ganz und gar in dem gewohnten Fahrwasser der gerichteten Affinitäten, Partialvalenzen, und wie diese Hilfsmittel der immer mehr und mehr in die Enge getriebenen Strukturatomistik heissen mögen.

Das hier zu lösende Problem ist eines der Mannigfaltigkeitslehre. Es ist zunächst festzustellen: welches ist die Art und Ordnung der Mannigfaltigkeit der Isomerieerscheinungen im Gebiete der sogenannten Ringverbindungen? Aus der Beantwortung dieser Frage ergibt sich auch die Antwort auf die Frage: welche Mannigfaltigkeitseigenschaften muss eine Abbildung haben, um die Isomerieerscheinungen sachgemäss, d. h. ohne zu viel und ohne zu wenig zu bringen, darzustellen? Es erscheint dem Verfasser sehr wahrscheinlich, dass eine derartige Abbildung die Mannigfaltigkeitseigenschaften des Raumes in irgend einer Weise enthalten wird; dies wird die Ursache für die bisherigen Erfolge der Stereochemie sein, während die in den mit aufgenommenen überflüssigen Mannigfaltigkeitsbestandteile die Ursache für den endlosen Streit über die Benzolformel und was damit zusammenhängt sind. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung zur Abhandlung L. Sauer, Bezugselektroden. (Diese Zeitschr. **47**, 146. 1904).

Seite 146 (Inhalt) Zeile 3 v. o. muss es heissen: 10. $HgHg_2SO_4$. statt $HgHg_2SO$.
„ 157, Zeile 5 v. u. muss es heissen: Richards statt Richard.
„ 172, „ 5 v. o. „ „ „ auch statt aus.
„ 179, „ 7 v. o. „ „ „ π statt $-\pi$.
„ 179, „ 1 v. u. „ „ „ 65.4 statt 654.
„ 180, „ 9 v. o. „ „ „ *b* statt *C*.
„ 180, „ 10 v. o. „ „ „ *c* statt *C*.
„ 180, „ 5 v. u. „ „ „ 0.005 statt 0.605.
„ 182, Anmerkung [6]) unten muss es heissen: Sitnikoff statt Sisnikoff.
„ 183, Zeile 3 v. o. muss es heissen: K_2SO_4; statt K_2SO_4.
„ 184, „ 7 v. o. „ „ „ grobkristallinischem statt grobkristallinem.

Über die elektrische Reduktion.

Von

F. Haber und **R. Russ**.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Aus dem chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

I. Theoretisches.

1. Die vorliegende Studie führt das Thema weiter, welches F. Haber vor einigen Jahren behandelt hat. Es wurde damals die kathodische Reduktion des Nitrobenzols von der chemischen und von der physikalischen Seite studiert[1]. Der chemischen Seite haben wir nichts hinzuzufügen. Das damals aufgestellte Schema für den Reduktionsgang, dessen Kernpunkt der Satz bildete, dass die unmittelbaren Reduktionsstufen des Nitrobenzols Nitrosobenzol und Phenyl-β-hydroxylamin sind, während Azo- und Azooxykörper durch sekundäre Verwandlungen dieser primären Produkte entstehen, ist inzwischen fast von allen Seiten als gültig anerkannt worden. Insbesondere hat K. Elbs[2] hervorgehoben, dass er bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Nitrokörper keinem Widerspruch dagegen begegnet ist, während Bamberger, der im unmittelbaren Anschluss an Habers Ausführungen mit wesentlich übereinstimmenden Auffassungen auf Grund seiner eingehenden chemischen Studien über die Reduktion der Nitrokörper hervortrat, noch später[3] betont hat, dass ihn jahrelange Erfahrungen die stets sekundäre Bildung der Azooxykörper bei der Reduktion der Nitrokörper gelehrt habe. Anders steht es um die physikalische Seite der Sache. Die Darlegungen von F. Haber bezüglich dieses Punktes lassen sich folgendermassen zusammenfassen. Für die elektrische Reduktion gilt, wenn M der reduzierbare Körper und MH_2 das Reduktionsprodukt, ferner E die Potentialdifferenz Lösung / Kathode beim Prozess ist:

---

[1] Diese Zeitschr. **32**, 193 und 271 (1901); ferner Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 506 (1898) und ebenda **5**, 77 (1898); ferner Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 433.

[2] Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 133 (1900).

[3] Bamberger und Brady, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 272 Anm. [1] (1900).

$$M + 2H^{\cdot} + 2E\ominus = MH_2. \qquad (1)$$

Demgemäss ist die bestimmende physikalische Grösse im Fortgang der Reduktion der Wert E kurz als das „Kathodenpotential" bezeichnet. E ist eine zunächst unbekannte Funktion der Konzentrationen der beteiligten Stoffe und der Stromdichte, ferner kommen darin Einflüsse des Kathodenmaterials zur Geltung. Ausser diesen sofort einleuchtenden Dingen können ferner noch unbekannte Faktoren in E sich möglicherweise aussprechen. Die drei ersten Einflüsse suchte Haber auf Grund folgender Überlegungen formelmässig zu fassen. Es wurde erstlich die kathodisch polarisierte Elektrode grundsätzlich als Wasserstoffelektrode behandelt und in dieser Eigenschaft der Nernstschen Formel unterworfen. Dies liefert:

$$E = RT \ln \frac{C_H}{C_{H^{\cdot}}}, \qquad (2)$$

wobei unter C_H die Konzentration des Wasserstoffs in der Elektrodenoberfläche verstanden ist. Es wurde zweitens für den Mechanismus der Reduktion die Vorstellung gewählt, dass dieser Wasserstoff — bezw. damit im Gleichgewicht stehende und darum durch ihn ersetzbar zu denkende Bestandteile der Metallphase — mit dem Stoff M nach den üblichen Gesetzen der Reaktionskinetik reagieren. Dies liefert:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k\,C_H^2 \,.\, C_M, \qquad (3)$$

bezw.:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k\,C_{H^{\cdot}}^2 \,.\, C_M - k'\,C_{MH_2}. \qquad (4)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Strom lediglich der Reduktion von M dient, und Restströme, wie Nebenreaktionen (Wasserstoffentwicklung) nach Lage des experimentellen Tatbestandes ausser Betracht fallen, kann man die Differentialquotienten in (3) und (4) proportional der Stromstärke I setzen, so dass wir erhalten:

$$\frac{I}{k''\,C_M} = C_H^2, \qquad (5)$$

$$\frac{I + k'''\,C_{MH_2}}{k''\,C\,.\,C_M} = C_H^2\,. \qquad (6)$$

(5) und (6) eingeführt in (2) liefern schliesslich:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{I}{C_M \,.\, C_{H^{\cdot}}^2} - \text{konst.},$$

oder wenn $C_{H^{\cdot}}$ als konstant behandelt wird:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{I}{C_M} - \text{konst.}, \tag{7}$$

und:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{I + k''' C_{MH_2}}{k'' C_H^2 C_M}, \tag{8}$$

bezw.:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \left[\frac{I + k''' C_{MH_2}}{k'' C_M}\right] - \text{konst.} \tag{9}$$

Für $I = 0$ wird (8) identisch mit dem Ausdruck nach der Reaktionsisotherme, den wir direkt aus 1 bilden können, wenn wir diese Beziehung umschreiben in:

$$MH_2 + 2E\,(+) \rightleftarrows M + 2H^{\cdot}, \tag{10}$$

$$E = \frac{RT}{2} \left[\ln K - \ln \frac{C_M \cdot C_H^2}{C_{MH_2}}\right]. \tag{11}$$

Denn der Quotient $\frac{k'''}{k''}$ ist nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante des Umsatzes (10). Katalytische Einflüsse des Elektrodenmaterials auf deren Bedeutung W. Ostwald hingewiesen hatte, finden im Rahmen dieser Darlegungen ihren vollen Ausdruck in der subtraktiven Konstante der Formel (7), welche dem logarithmischen Gliede nachfolgt.

Diese theoretischen Ableitungen wurden in der Spezialform (7) geprüft. Es ergab sich ein logarithmischer Zusammenhang zwischen E einerseits I und C_M anderseits. Es ergab sich ferner der durch diese Formel verlangte lineare Zusammenhang von I und C_M. Aber es ergab sich für das multiplikative Glied vor dem Logarithmus nicht der Wert $\frac{RT}{2}$, sondern ein abweichender, und zwar in allen Fällen grösserer und einigermassen variabler Wert, der lediglich vermutungsweise aus geometrischen Eigenschaften der Reaktionszone eine Deutung erfuhr.

2. Diese physikochemischen Ausführungen sind nicht ohne Widerspruch geblieben. Auf der einen Seite ist daraus geschlossen worden, dass stets eine Erniedrigung des Potentials eine weitergehende Reduktion bedingen müsste, während bekannt ist, dass gelegentlich bei sehr tiefem Potential, etwa an Quecksilberkathoden, schwächer reduzierte Produkte entstehen, als an Kathoden, an denen das Potential höher bleibt. Indessen fällt auf diesen Umstand kein wesentliches Gewicht. Man hat zu erwägen, dass bei der stufenweisen Reduktion die Geschwindigkeitskonstante der Reduktion für die Zwischenstufen an verschiedenen Kathoden sehr ungleiche Werte haben kann. Ist diese Konstante in einem Fall gross, in einem andern aber klein, so lässt sich das eben als schein-

barer Widerspruch gegen die Haberschen Ausführungen angeführte experimentelle Resultat unschwer aus denselben vorhersehen. Formen wir nämlich (2) und (3) um in:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k C_M . C_{H'}^2 . e^{\frac{2E}{RT}},$$

oder, indem wir $C_{H'}$ und C_M als konstant setzen:

$$-\frac{dC_M}{dt} = k_1 . e^{\frac{2E}{RT}} = k_1 . f(E),$$

so sieht man sogleich, dass der Umfang der Reduktion zwar bei konstantem k_1 lediglich durch den Zahlenwert von E bestimmt wird, dass aber starke Veränderungen von k_1 (beim Wechsel des Elektrodenmaterials) es mit sich bringen können, dass zum kleinern E-Wert die stärkere und zum grössern E-Wert die schwächere Reduktion gehört.

Da k_1 sich hier auf die Zwischenstufe M bezieht, so sagt das Resultat in Worten, dass die Zwischenstufe an dem einen Kathodenmaterial trotz höhern Potentials leicht weiter reduziert werden kann, während sie an dem andern trotz tiefern Kathodenpotentials schwer weiter reduziert wird.

Ein zweites Bedenken betrifft den Einfluss der Konzentrationsverhältnisse. Alle in den Formeln des § 1 auftretenden Konzentrationen beziehen sich sinngemäss auf die Verhältnisse in der Grenzzone Lösung / Elektrode. Bei der experimentellen Prüfung werden dafür die im Schosse der Lösung herrschenden Werte gesetzt. Eine Unstimmigkeit ist hier möglich, bei hohen Stromdichten sogar notwendig zu erwarten.

In neuester Zeit macht sich eine Strömung geltend, welche in dieser Unstimmigkeit grundsätzlich die einzige Ursache dafür sehen will, dass man eine beschränkte Reaktionsgeschwindigkeit an Elektroden, ja allgemeiner an der Grenzfläche heterogener Medien findet. Nach dieser Auffassung besteht an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt dauernd ergochemisches Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht erhält sich unverändert, weil der Strom dieselben Mengen der Reaktionsteilnehmer verbraucht, welche die Diffusion aus dem Schosse der Lösung zur Reaktionsfläche gelangen lässt. Nach dieser Theorie sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, die man findet, in Wahrheit Diffusionsgeschwindigkeiten. Wir halten diese Meinung für eine wichtige Klasse von Fällen[1]) für durchaus zutreffend, für eine andere Gruppe von Fällen, und zwar für diejenige, welche das grössere spezifisch-chemische Interesse besitzt, ist sie unseres Erachtens unanwendbar. Wir haben

[1]) Henry Sand, Diese Zeitschr. **35**, 641 (1900). — Cottrell, Diese Zeitschr. **42**, 385 (1903).

auch versucht, experimentell Fälle beider Art zu charakterisieren, und berichten darüber im Fortgang dieser Arbeit.

Um den Unterschied beider Gruppen deutlich zu machen, betrachten wir ein homogenes System, das messbar langsam reagiert, wie monochloressigsaures Natrium und Natron oder Jodwasserstoff und Hydroperoxyd in wässeriger Lösung. Denken wir nun Natron, bezw. Jodwasserstoff fest, so dass das System heterogen wird! Wird die Reaktion nun statt messbar langsam, unmessbar schnell geschehen? Das wird offenbar niemand annehmen. Aber man wird betonen, dass hier ein erstes und ein zweites zu unterscheiden sind. Das erste ist der Übergang des Natrons, bezw. des Jodwasserstoffs in die Lösung. Dieser Vorgang wird nur durch Diffusionsgeschwindigkeiten in seinem Verlaufe begrenzt. Das zweite ist die chemische Reaktion in der Lösung, deren Geschwindigkeitskonstante klein ist. Damit sind wir vollständig einverstanden, und diese Auffassung wird überall zutreffen, wo der feste Stoff eine nachweisliche Löslichkeit hat. Wie aber nun, wenn wir statt des Natrons oder Jodwasserstoffs (letzteres ist übrigens ein exemplum fictum) einen Stoff wählen, der typisch unlöslich ist, bezw. in der gelösten Phase nicht existieren kann, wenn wir also z. B. einen Reduktionsprozess betrachten und die Reduktion mit Bleinatrium oder Platinwasserstoff ausführen. Man wird weder annehmen, dass diese Stoffe als solche in eine wässerige Lösung eines reduzierbaren Stoffes übertreten, noch dass die reduzierbaren Stoffe erst in diese Metallphasen übertreten und in ihnen reduziert werden. Zum wenigsten dürfte eine solche Annahme durch unsere bisherigen Kenntnisse nicht beweisbar sein. Stellen wir uns nun irgend einen der fast zahllosen organischen Stoffe vor, der schwer reduzierbar ist, wie die Phtalsäuren, die Pyridine, die Oxime — ja wir können auch die Nitrokörper wählen, denen ein grosser Teil dieser Arbeit gewidmet ist —, und lassen wir in einem homogenen System ein gelöstes Reduktionsmittel darauf wirken! das Reduktionsmittel mag die Eigenschaft haben, dass es einen Stoff, der sich momentan reduzieren kann, auch tatsächlich unbegrenzt rasch reduziert. Ein solches Reduktionsmittel sind z. B. die Ferroionen, welche an und für sich keine messbare Zeit brauchen, um unter Aufnahme positiver Ladung Ferriionen zu bilden, wenn ihnen nur der zu reduzierende Stoff die positiven Ladungen blitzschnell liefert. Werden nun unsere organischen Körper in homogenen Systemen sich mit einem solchen Reduktionsmittel unmessbar schnell ins Gleichgewicht setzen? Wird nicht der Vorgang der Reduktion dabei oft genug messbar langsam sein, und zwar wegen der Eigentümlichkeiten der mit-

wirkenden organischen Stoffe? Vertauschen wir nun in einem solchen messbar langsamen Falle das gelöste Reduktionsmittel gegen ein festes von der Art des Bleinatriums oder der Platinwasserstoffphase! Soll man nun annehmen, dass der Reaktionsverlauf unendlich rasch geschieht, obwohl die Eigentümlichkeiten der andern mitwirkenden Stoffe, die ihn vorher im homogenen System zu einem langsamen machten, dieselben geblieben sind?

Wir verweisen nun auf die Untersuchungen, die von Haber, Sack und Reuter[1]) im Anschluss an Bredig und Haber ausgeführt sind, um zu begründen, dass wir in dem Vorgang bei der Reduktion solcher organischer Stoffe (doch können auch anorganische Stoffe sich ebenso verhalten) ein primäres und ein sekundäres Ereignis unterschieden. Das primäre ist für uns die Bildung einer Kathodenmetallalkaliphase in alkalischen, einer Kathodenmetallwasserstoffphase in sauren Lösungen. Indem Haber (loc. cit.) vor mehrern Jahren dafür die Nernstsche Formel anwandte, brachte er zum Ausdruck, dass dieser primäre Vorgang keine messbar kleine Geschwindigkeitskonstante hat. Denn die Nernstsche Formel ist nur anwendbar bei Vorgängen, die sich im ergochemischen Gleichgewicht vollziehen und ergochemisches Gleichgewicht an einer unter Strom stehenden Kathode ist mit einer messbar kleinen Geschwindigkeitskonstante des primären Vorganges unvereinbar. Das sekundäre ist die rein chemische Reaktion der primär elektrochemisch erzeugten Metallphase mit der reduzierbaren Lösung. Welche Geschwindigkeitskonstante dieser sekundäre rein chemische Vorgang hat, hängt unsers Erachtens von den Eigentümlichkeiten der zu reduzierenden Stoffe ab, und wir können nicht annehmen, dass diese Konstante in allen Fällen sehr gross oder gar unmessbar gross ist. Welche Geschwindigkeit dieser sekundäre rein chemische Vorgang hat, hängt erstlich ab von der Konstante und zweitens von der Konzentration des reduzierenden Agens, d. h. des Alkali- (bezw. Erdalkali) metalls oder des Wasserstoffs in der reduzierenden Metallphase. Die relative Wirksamkeit der reduzierenden Phase können wir variieren, indem wir das Potential an der Kathode höher oder tiefer wählen. Je kleiner die Geschwindigkeit ist, mit der unser chemischer Sekundärvorgang an der polarisierten Elektrode verläuft, um so besser können wir sie prinzipiell messen, denn um so weniger stören die Diffusionsphänomene, die wir durch kräftige Rührung weiter vermindern können.

---

[1]) Samt aller zugehörigen Literatur zusammengestellt, bezw. zitiert, in der Dissertation von M. Sack (Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 286 und **35**, 250).

Bei starken Strömen, schwachen Konzentrationen des Depolarisators und fehlender Rührung wird man selten etwas anderes als Diffusionsphänomene messen. Bei schwachen Strömen, starken Konzentrationen und energischer Rührung wird man bei Reduktionsvorgängen der geschilderten Art (d. h. bei solchen mit kleiner Geschwindigkeitskonstante des chemischen Sekundärvorganges) die Geschwindigkeiten des chemischen Vorganges bestimmen können.

Wir sehen also zwar einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten ni heterogenen Systemen in vielen einfachen Fällen nur die Geschwindigkeiten der Diffusion sind, wie dies im speziellen elektro-chemischen Fall Weber und Sand schon früher gezeigt haben. Wir sind weiter der Meinung, dass im besondern die einfache Aufnahme und Abgabe der Ladung keine messbar kleine Geschwindigkeitskonstante hat. Wir glauben sogar, dass dies gar nicht anders sein kann, weil sonst die Vorgänge der elektolytischen Dissoziation und die analytisch-chemischen Reaktionen, welche aus zwei solchen gekoppelten Ladungsaufnahmen und -abgaben bestehen, nicht mit der bekannten unmessbar kleinen Geschwindigkeit ablaufen könnten. Wir haben schliesslich diese Meinung nicht nur gehegt, sondern sie geradezu als Arbeitshypothese benutzt, indem wir den Übergang des Jods in Jodionen sorgfältig mit der Reduktion des Chinons zum Hydrochinon verglichen, um an reversibeln Depolarisatoren zu zeigen, welcher Unterschied zwischen einem Vorgang mit unmessbar grosser Geschwindigkeitskonstante ($J_2 \rightleftarrows J_2'$) und mit messbar kleiner (Chinon $\rightleftarrows$ Hydrochinon) besteht. Aber da chemisch in homogenen Systemen nicht alle Reduktionen unbegrenzt schnell verlaufen (und da nicht alle Reduktionsmittel sich lösen können, ehe sie reagieren ($PtNa$, PtH)), so wenden wir uns gegen die Auffassung, dass dies an der Elektrode der Fall sein müsste. Wir legen ferner gerade den langsam verlaufenden ein besonderes Interesse, von unserm chemischen Standpunkt aus, bei, weil nicht die einfachen Abladungen und Bildungen von Ionen sondern die Reduktionen der komplizierten organischen Stoffe dem Chemiker wissenschaftlich und technisch ein spezifisches Interesse bieten. Wir legen den Nachdruck auf die organischen Stoffe, weil diese früher von Haber und neuerdings von uns studiert sind, wollen aber ein entsprechendes Verhalten anorganischer Stoffe keineswegs ausschliessen. Wir vereinigen unsere Meinung in dem Satze: die reduzierende Phase bildet sich an der Kathode mit unmessbar grosser Geschwindigkeitskonstante, aber die Geschwindigkeit, mit der sie chemisch auf den Depolarisator

wirkt, hängt von dessen Eigentümlichkeiten ab und ist häufig messbar klein.

Wir haben durch intensive Rührung, kleine Stromdichte und grosse Konzentrationen dem Auftreten von Konzentrationsunterschieden stets nach Kräften vorgebeugt, auch uns von ihrem Ausbleiben von Fall zu Fall dadurch zu vergewissern versucht, dass wir die Konstanz des Potentials bei weiterer Steigerung der Rührbewegung beobachteten. Wenn es uns geglückt ist, durch die voranstehenden Ausführungen darzutun, dass messbar langsame Reaktion an der Kathode überhaupt möglich ist, so wollen wir nun begründen, warum wir nach unserer Meinung tatsächlich nicht Diffusions-, sondern Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen haben. Zunächst können wir die Vermutung ausschliessen, dass etwa alles, was wir gemessen haben, Diffusionsphänomene sind, und in Wahrheit alle am Umsatz teilnehmenden Stoffe sich im Gleichgewicht befanden. Wenn nämlich an der polarisierten Elektrode bei den Nitrokörpern, denen ein Teil unserer Versuche gewidmet ist, ergochemisches Gleichgewicht bestände, so müsste a fortiori geschlossen werden, dass ergochemisches Gleichgewicht auch nach Stromunterbrechung herrscht. Das ist aber nicht der Fall, da die Nitrokörper an einer ruhenden Elektrode unbestimmte Potentiale aufweisen, die durch winzige Ströme gewaltig verschoben werden. Wir können weiter als wahrscheinlich bezeichnen, dass bei den irreversiblen Depolarisationen, welche wir studierten, die Veränderungen der Konzentrationen an den Elektroden überhaupt keine ernstliche Rolle bei unsern Messungen gespielt haben, während wir bei den Versuchen mit reversiblen Depolarisatoren den Einfluss dieser Veränderungen später kennzeichnen. Die Begründung liegt zumeist darin, dass unsere Versuche mit irreversiblen Depolarisatoren sich genau der Formel:

$$E = x\left(\frac{RT}{2}\ln\frac{I}{C_M} - \text{konst.}\right) \tag{7a}$$

anschlossen, welche von der theoretischen Formel (7) nur durch die Grösse x sich unterscheidet. Dies taten sie aber nur dann, wenn wir durch die drei Mittel der kleinen Stromdichte, intensiven Rührung und hohen Konzentration Verarmungen und Diffusionen möglichst ausschlossen. Sobald wir mit der Stromdichte hinauf oder der Konzentration hinabgingen und damit das Gebiet verliessen, in dem die Verarmungserscheinungen ein Minimum sein mussten, traten ganz charakteristische (später auch graphisch in dieser Arbeit dargestellte) Abweichungen von unserer Formel auf. Wir haben nun zeitweilig in dem der Theorie fremden Faktor x versucht, einen Diffusionseinfluss zu sehen. Nehmen

wir zunächst an, die entwickelten Grundlagen der Theorie seien vollständig. Dann scheint der Faktor x folgende Deutung zu fordern: Die sekundlich aufgewandte elektrische Energie teilt also bei jedem Versuch nach einem festen Verhältnis in den Betrag $\frac{1}{x}EI$, den die Theorie voraussieht und in den Betrag $\left(1-\frac{1}{x}\right)EI$, der daneben verbraucht wird. Die Tatsache, dass dieser nebenher laufende, der theoretischen Ableitung fremde Verbrauch an elektrischer Energie mit der Stromstärke sowohl, wie mit dem Kathodenpotential in dieser einfachen Art verknüpft ist, hat nun aber unsern Versuchen ihn auf Diffusionseinflüsse zurückzuführen stets Schwierigkeiten bereitet.

Aber gesetzt, dass diese Schwierigkeit zu überwinden und der Ausdruck 7 a formal auch aus Diffusionsbetrachtungen zu gewinnen wäre, was wir nicht ausschliessen wollen, so könnten diese Betrachtungen nicht Anspruch darauf machen, den Sachverhalt richtig darzustellen. Denn es ist für die Deutung der Grösse $\left(1-\frac{1}{x}\right)EI$ in erster Linie entscheidend, dass sie, wie R. Russ in einer unlängst[1]) mitgeteilten Arbeit gezeigt hat, beim Wechsel des Kathodenmetalls mit geändert wird, auch wenn alle andern Verhältnisse gleich bleiben. Die Diffusion kann aber von der Natur des Kathodenmetalls nicht abhängen, da bei unserer Arbeitsweise niemals Gase als solche auftraten oder gelöst in den Elektrolyten übergingen, sondern im ganzen Bereich der Messungen das ausschliessliche Stromäquivalent in der Reduktion des Depolarisators bestand. Danach kann man x also nicht auf die Diffusion zurückführen. Dasselbe wird bewiesen durch den Umstand, den R. Russ (loc. cit.) in seiner allgemeinen Gültigkeit nachgewiesen hat, dass die Vorgeschichte der Elektrode die Grösse x regiert. Beides lässt schliessen, dass die Erklärung der Grösse x im Verhalten der Elektrode zu suchen ist. Das Ergebnis ist also dies: Die Erfahrung bestätigt die mit dem Faktor x behaftete theoretische Formel von Haber in den untersuchten Fällen stets dann und nur dann, wenn Diffusionseinflüsse durch die Versuchsbedingungen auf ein Minimum reduziert sind. Der Faktor x selbst hängt nicht von der Diffusion, sondern vom Zustand der Elektrode ab. Damit tritt x anscheinend in unmittelbare Analogie zu dem, was wir nach Nernst als Überspannung bezeichnen. Die Überspannung bedeutet einen Arbeitsaufwand, den wir zufolge von Eigenschaften der polarisierten

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 641 (1903) und identisch Dissertation Karlsruhe 1903.

Elektrode bei der Gasabladung zu leisten haben, ohne das wir vermöchten, ihn aus Diffusionsphänomenen zu deuten. Es erhebt sich nun die Frage, wie jene Grösse $\left(1 - \frac{1}{x}\right)$ aus Eigenschaften der Elektrode zu deuten ist. Der erste Gedanke wird der sein, dass es sich um eine Abweichung vom Gasgesetz handelt. Die Formel (2) nach Nernst nimmt bei der experimentellen Prüfung in unserm Falle die Gestalt an:

$$E - E' = RT \ln \frac{C_H}{C_H'},$$

wo C_H und C_H' die Konzentrationen des reduzierenden Agens in der Metallphase sind. Wie nun, wenn dafür nicht das Gasgesetz gilt? Vergegenwärtigt man sich, dass Dolezalek[1]) erst unlängst in einem sehr nahe verwandten Falle erwiesen hat, dass die Formel:

$$E - E' = x RT \ln \frac{C}{C'},$$

sich ausserhalb der Gültigkeitsgrenzen des Gasgesetzes bei Konzentrationsketten vorzüglich bewährt, so liegt es nahe, sie hier anzuwenden. Damit ergibt sich sofort die Formel (7a), welche durch die Versuche bestätigt wird. x hat sogar bei unsern Versuchen dieselben Zahlenwerte wie bei den Dolezalekschen Fällen. Wenn die Sache damit erschöpft wäre, so würde es genügen, die Grundlagen der Haberschen Theorie dahin zu modifizieren, dass das reduzierende Agens in der kathodischen Metallphase nicht den Gesetzen verdünnter, sondern denen konzentrierter Lösungen folgt. Diese Auffassung reicht nun zwar aus, um verstehen zu lassen, dass x vom Material der Kathode abhängt, aber sie erklärt nicht, warum es von deren Vorgeschichte bestimmt wird. Es hat sich nämlich bei den blanken Platinelektroden, mit denen wir die hier beschriebenen Versuche ausgeführt haben (bezüglich anderer Elektroden vergleiche R. Russ, loc. cit.), gezeigt, dass wir bei einem gegebenen Potential und sonst gleichen Verhältnissen mehr Strom hindurchbringen, wenn sie vorher (im gleichen Stromsinn) stark polarisiert wird, als wenn schwache Polarisation voranging. Die Erscheinung ist eine ausgeprägte Hysteresiserscheinung. Polarisieren wir die Elektrode in Gegenwart des Depolarisators kathodisch mit $n . 10^{-4}$ Amp. pro Quadratzentimeter auf das Potential E, steigern wir danach den Strom auf $2n . 10^{-4}$ Amp., wobei das Potential auf E' geht, so finden wir nun beim Rückgang auf $n . 10^{-4}$ Amp. nicht wieder E, sondern E'', und dieser Wert E'' liegt nach der Seite der schwächern (kathodischen)

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 90 (1903).

Polarisation über E hinaus. Die Elektrode ist also bei demselben Strom $n.10^{-4}$ Amp. anfänglich unedler als nach der vorübergehenden Polarisation mit $2n.10^{-4}$ Amp. Umgekehrt ist die Elektrode zuerst edler, danach unedler, wenn wir vom Strom $n.10^{-4}$ Amp. auf $^1/_2 n.10^{-4}$ und danach wieder auf $n.10^{-4}$ Amp. gehen. Diese Hysteresiserscheinungen können sehr verschiedene Intensität aufweisen. Das Nachhinken erstreckt sich in jedem Falle auf so lange Zeit, dass es in dem intensiv gerührten Elektrolyten nicht durch Diffusionsverhältnisse bedingt sein kann. Diese Hysteresiserscheinungen üben auf die Beobachtungsresultate bei der Polarisation einen namhaften Einfluss. Je stetiger der Elektrodenzustand, um so genauer findet man die logarithmische Beziehung erfüllt. Beobachtet man Polarisationspotentiale bei stufenweise verkleinertem und danach stufenweise wieder vergrössertem Strom, so wird der logarithmische Zusammenhang um so prägnanter, je häufiger man diese auf- und niedersteigende Stromskala durchläuft. Die gemessenen Daten gruppieren sich mit Schärfe dicht zu beiden Seiten einer logarithmischen Linie. Eine rasche Folge von Messungen ist, wie Haber schon früher wahrgenommen hat, für eine klare Darstellung des Zusammenhanges immer günstiger als eine langsame, sofern bei diesen Messungen die Stromstärken variiert werden, weil die Elektrode dann nicht Zeit findet, ihren Zustand stark zu ändern. Mag danach die Abweichung vom Gasgesetz einen grössern oder geringern Anteil an dem Auftreten des Faktors x haben, so muss doch angenommen werden, dass noch ein anderes Moment sich mit in ihm ausspricht. Dieses zweite Moment muss von der Vorbehandlung der Elektrode abhängen, während die Beziehung zwischen der Konzentration des reduzierenden Agens in der Metallphase und dem Potentialsprung an der Kathode nur von der Natur der chemischen Natur des Kathodenmaterials, des reduzierenden Stoffes und der Lösung abhängt.

Die Sache stellt sich also wie folgt dar: Halten wir also am Gasgesetz als Grundlage fest, so scheint ein Arbeitsverlust $\left(1-\frac{1}{x}\right)EI$ vorhanden, der Erklärung fordert. Geben wir das Gasgesetz auf, so vermögen wir das Auftreten des Faktors x in Formel (7a) ohne die Annahme eines Arbeitsverlustes zu erklären, aber wir brauchen dann noch die Kenntnis eines zweiten übergelagerten Einflusses, um die Schwankung von x zu erklären.

Die beschriebenen Hysteresisphänomene sind, wie schon ihr Name ausdrückt, Zeitphänomene. Das gibt einen neuen Gesichtspunkt zur Sache. Zahlreiche Fachgenossen bewegen sich in neuerer Zeit in der

Ideenrichtung, dass ein Zeitphänomen eigner Art an der Elektrode bei Polarisation auftritt, indem die abgeladenen Ionen zunächst in einer Anfangsform, etwa als Atome, dort erscheinen und danach messbar langsam in die Endform als Moleküle oder Elektrodenmetallverbindung oder ähnliches übergehen. Wir haben uns nun gefragt, ob man nicht auf Grundlage des Gasgesetzes lediglich mit Hilfe dieser Vorstellung zu einem vollen Verständnis der Grösse x in unserer Gleichung (7a) gelangt, und wir haben diese Vorstellung zur Deutung unserer Beobachtungen zu verwenden gestrebt. Sie ist dieser Verwendung **nicht** fähig. Wenn wir ihr folgend zwischen dem ursprünglich abgeladenen Kation mit der Konzentration C_{H_u} und dem nach der Abladung verwandelten Kation mit der Konzentration C_{H_w} unterscheiden, welches letztere erst mit dem Depolarisator reagiert, so ergeben unsere Messungen, dass C_{H_w} eine Bruchpotenz von C_{H_u} ist, also:

$$C_{H_w} = C_{H_u}^{\frac{1}{x}}.$$

(Man wolle nicht annehmen, dass der echte Bruch $\frac{1}{x}$ etwas mit der Molekulargrösse des Wasserstoffs im Platin zu schaffen hat. Bei unserer ganzen Ableitung (Formel 2—6) fällt diese Molekulargrösse heraus. Ob wir Atome Wasserstoff oder Moleküle Wasserstoff im Platin haben, ob sich schliesslich eine Platinwasserstoffphase Pt_xH_y bildet, ist für die Formelableitung belanglos, und keine Hypothese auf diesem Gebiet kann zu der Bruchpotenz $\frac{1}{x}$ führen.)

Innerhalb der einzelnen Versuchsreihe zeigt sich nun bei raschen Variationen des Stroms, der Spannung und der Konzentration der Wert x konstant, so dass wir bei unserm Erklärungsversuch zu dem folgenden unannehmbaren Resultat gelangen würden: die erste labile Form des abgeladenen Kations ist in allen Fällen unfähig, mit dem Depolarisator zu reagieren. Sie muss dazu erst einen Verlust an freier Energie erleiden und eine stabilere Form bilden. Nur diese stabilere Form wirkt als reduzierendes Agens. Bei den wechselnden Verhältnissen der Stromstärke und Spannung ist die Konzentration der stabilen Form stets eine feste Bruchpotenz der labilen!

Von dieser Seite aus können wir uns also mit dem Gedanken eines Zeitphänomenens an der Elektrode nicht befreunden. Wir halten vielmehr an der Grundvorstellung fest, dass diejenige Form des abgeladenen Kations, welche ursprünglich auftritt, auch mit dem Depolarisator reagiert. Aber diese ursprüngliche Form braucht nun nicht immer die

gleiche zu sein. Wir knüpfen daran an, dass nach den Arbeiten von Haber, Sack und Reuter die abgeladenen Kationen zu verschiedenen Gebilden mit dem Kathodenmaterial zusammentreten können. Denken wir uns, um die Sache greifbar za machen, eine sehr dünne Haut von Quecksilber als Kathode in Alkali, so wird darin Hg_6Na, Hg_5Na, Hg_4Na, Hg_2Na auftreten können. Wenn nun jedesmal die auftretende Form die thermodynamisch stabilste wäre, so kämen wir auf diesem Boden zwar — analog wie Dolezalek (loc. cit.) — zu einem Faktor, aber nicht zu einer Veränderlichkeit desselben. Nun erinnern wir aber erstens an die Ostwaldsche Regel, dass die Natur eine Vorliebe dafür hat, labile Zwischenstufen entstehen zu lassen, zweitens an die Beobachtungen von Bredig und Haber, nach denen bei der kathodischen Entwicklung von Wasserstoff das Auftreten solcher labilen Zwischenstufen in Gestalt zerstäubender und wasserzersetzender Natrite (bezw. Hydrüre) sicher ist[1]), drittens und hauptsächlich weisen wir darauf hin, dass labile Formen fester Stoffe sich oft sehr träge in stabile verwandeln, und dass dies auch unbedenklich für labile Stoffe in fester Lösung, ja wohl auch für labile Stoffe in Quecksilberlösung angenommen werden darf. Weiter verweisen wir dann noch auf die Beobachtung von Bredig und Haber, dass die Zerstäubung bei gleichbleibendem Strom freiwillig aufhören kann, und dass sie namentlich gern bei einer plötzlichen Stromsteigerung auftritt, um alsbald wieder zu verschwinden. Nun stellen wir uns vor, dass analoge Dinge an der Kathode schon bei schwachen Polarisationen geschehen, wo wir nicht wie bei bei den Zerstäubungen, den Vorgang direkt aus sinnfälligen Erscheinungen erkennen können. In unserer Quecksilberhaut oder in der analogen Oberflächenschicht eines andern Kathodenmetalls denken wir also Metallverbindungen bei der Abladung der Kationen (Natride, Hydrüre usw.) entstehen, die nicht die jeweils stabilen Formen sind. Sie werden durch den Strom dauernd ausgebildet, durch den Depolari-

[1]) Bei diesem Anlass ist zu bemerken, dass der Versuch von Herrn Billitzer (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1929. 1902), diese Phänomene in ein anderes Licht zu rücken, gescheitert ist. Haber hat bei Gelegenheit einer zusammenfassenden Darlegung der Zerstäubungs- und Auflockerungserscheinungen auf Grund gemeinsamer Versuche mit M. Moniotte (Zeitschrift f. Elektrochemie **8**, 551. 1902) dargetan, dass Herr Billitzer sich einem experimentellen Missverständnis hingegeben hat. Es handelte sich dabei wesentlich um Erscheinungen beim Silber und beim Quecksilber, auf die Herr Billitzer sich stützte. Darauf hat Herr Billitzer bezüglich des Silbers in der Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 659 und bezüglich des Quecksilbers in Drudes Ann. der Physik **11**, 917 erkennen lassen, dass er seinen ursprünglichen Standpunkt nicht mehr vertreten will.

sator dauernd verzehrt. Aber im Fortgang dieses Phänomens könnte allmählich bei gleichbleibender Stromstärke die Bildung der instabilen Verbindung der der stabilen weichen. Das könnte rascher und auch langsamer geschehen und müsste auf alle Fälle bewirken, dass sich der Wert x in der Formel 7a änderte, von dem wir hier handeln. Unterbrechen wir den Strom, um ihn danach plötzlich wieder einzuschalten, oder springen wir plötzlich von niedern zu höhern Stromstärken, so könnten wieder instabile Formen auftreten. Damit haben wir eine, wie uns scheint, mögliche Deutung für den Einfluss der Vorgeschichte, wenn wir von der Voraussetzung ausgehen, dass der Zustand an der polarisierten Kathodenoberfläche bedingt ist durch die nicht vom Gasgesetz, sondern vom Gesetz konzentrierter Lösungen — oder vielleicht sollten wir besser sagen von der empirischen Funktion für konzentrierte Lösungen, die Dolezalek nachgewiesen hat — regierten Konzentrationen der wechselnden chemischen Formen, in welchen das abgeladene Kation in der Kathodenoberfläche auftritt[1]). Es wird bei dieser Vorstellung also angenommen, dass die primäre Form des kathodisch entstehenden Stoffes auch diejenige ist, die mit dem Depolarisator reagiert, und dass diese Form nach der Entstehung und vor der Reaktion mit dem Depolarisator einen Verlust an freier Energie nicht erleidet.

Neben diesen Möglichkeiten haben wir aber noch solche erwogen, welche nicht chemischer, sondern physikalischer Natur sind. Hier scheint am nächsten eine elektrostatische Deutung zu liegen, die im folgenden entwickelt ist.

3. Es scheint uns sicher, dass die elektroosmotischen Verhältnisse an der Einzelelektrode durch die Formel von Nernst voll ausgedrückt sind. Es scheint uns ferner, dass Übergangswiderstände an der polarisierten Elektrode nicht bestehen. Es scheint uns aber drittens nichts gegen die Auffassung zu sprechen, dass in Säuren und Alkalien eine Gashaut schon bei sehr niedrigen polarisierenden Kräften vor der Elektrode als adsorbierte Schicht sich bildet. Kommt eine adsorbierte Schicht zustande, so wird das Dielektrikum jener Doppelschicht geändert, welche von den Ionen einerseits, dem Metall der Elektrode anderseits gebildet wird. Die elektroosmotische Arbeit nach Nernst wird durch diese Veränderung nicht tangiert. Wenn aber diese adsorbierte Schicht durch Reaktion mit dem Depolarisator (oder — um die allgemeinere Möglichkeit mit zu berücksichtigen — durch Lösung, Diffusion oder irgend einen Prozess, der

[1]) Vergl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 1901, 634.

sie verschwinden lässt) verzehrt und anderseits durch den Strom dauernd erneut wird, so ist dafür ausser der elektroosmotischen Arbeit nach Nernst eine elektrostatische von der Form $\left(1-\frac{1}{x}\right)EI$ zu leisten.

Die Ursache dieser Arbeitsleistung erkennt man leicht, wenn man sich das Schicksal einer adsorbierten Gashaut, die an einer Metalloberfläche vor deren Benetzung haftet, nach dem Eintauchen in eine Metallsalzlösung vorstellt. Da nunmehr an der Oberfläche des Metalls eine elektrische Doppelschicht sich bildet, wird das Medium von der grössten Dielektrizitätskonstante, das Wasser, sich zwischen die beiden Belegungen der Doppelschicht mit einer der Potentialdifferenz der Doppelschicht entsprechenden Energie eindrängen und die adsorbierte Gashaut, die eine kleine Dielektrizitätskonstante hat, verdrängen [1]).

Wenn wir umgekehrt die Gashaut an der polarisierten Elektrode bilden, so ändern wir das Dielektrikum der Doppelschicht — sei es, indem wir Wasser durch Gas verdrängen, sei es, indem wir die Dicke des Dielektrikums zugleich vermehren und Gas neben dem Wasser hineinpressen —, wozu in jedem Fall notwendig Arbeit erforderlich ist. Diese einmalige Arbeit verwandelt sich in eine fortlaufende, wenn das adsorbierte Gas durch chemische Reaktion, Lösung oder Diffusion dauernd verschwindet. Beim Unterbrechen des Stromes ist eine endliche Zeit erforderlich, um das Dielektrikum wieder in den Zustand gelangen zu lassen, den es an der ruhenden Elektrode besitzt. Hierin liegt der wesentliche Unterschied gegen die Verhältnisse eines Übergangswiderstandes. Bei dem letztern fällt bei Stromunterbrechung das Potential sprungweise um den Betrag Iw, wenn I die Stromstärke vor der Unterbrechung, w der Übergangswiderstand ist. Die Vorstellung, welche hier entwickelt wurde, bedingt ein solches sprungweises Sinken, das nach den bisherigen Erfahrungen nicht anzunehmen ist, in keinem Falle.

Wir wollen nun zunächst nochmals betonen, dass diese Vorstellung die grundlegende Überlegung in keinem Falle anficht, durch die Nernst die Abhängigkeit des Potentialsprunges an der Elektrode von der Konzentration der bezüglichen Ionen in der Lösung dargetan hat. Sie hat auch nichts mit den Verhältnissen einer Metallelektrode zu tun, welche in Lösungen ihrer Salze Konzentrationspolarisationen erleidet. Ja es wird durch sie auch nichts an den üblichen Vorstellungen geändert, wenn wir etwa Blei in Natronlauge polarisieren und dabei den reversibeln Vorgang

$$x\,Pb + y\,Na^{\cdot} + y\,F_{(-)} \rightleftarrows Pb_xNa_y,$$

[1]) Vergl. Bredig, Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 954.

den Haber und Sack studiert haben, verwirklichen. Denn die Ionen treten ja, wie Krüger[1]) gegen Lehfeld dargelegt hat, durch die Doppelschicht wie durch ein Sieb hindurch. Der Fall, in dem diese Vorstellung allein in Frage kommt, ist vielmehr der, wenn wir das absorbierte Gas, das Bestandteil der Doppelschicht ist, durch Reaktion, Diffusion oder Blasenbildung entfernen und durch den Strom erneuern. Bei der eben erwähnten Natritbildung wird nun praktisch auch Wasserstoff gebildet. Stellen wir uns, gleichviel ob das richtig ist oder nicht, vor, dass dieser Wasserstoff primär entsteht, so wird in der Arbeit dieser Wasserstoffentwicklung die elektrostatische Grösse mitgeleistet werden. Für die Bildung des Bleinatrits aber ist sie nicht erforderlich.

Wenn wir uns auf den Boden dieser Überlegung stellen, so erscheint die vorgelagerte adsorbierte Haut zur Reaktion mit dem Depolarisator aus dem Grunde besonders disponiert, weil der Depolarisator, wenn er aus dem Schosse der Lösung gegen die Elektrode andringt, in ihr dem ersten Gebilde begegnet, mit dem er reagieren kann. Er muss sie wegfressen, ehe er überhaupt an die Kathode selbst gelangt, während ihre Nachbildung durch den Strom das weggefressene dauernd ergänzt. Nun ist nichts wandelbarer in seinem chemischen Verhalten als eine adsorbierte Haut, und wenn diese vollends in beständiger Neubildung begriffen ist, so kann man die mannigfaltigsten Schwankungen des Elektrodenzustandes auf diese Art leicht zustande kommend denken[2]). Es ist das missliche dieser Erklärung, dass unsere Kenntnis der Adsorptionserscheinungen zu klein ist, um zu erlauben, Kriterien dafür anzugeben, dass den beoachteten Schwankungen zuverlässig Adsorptionsphänomene zugrunde liegen. Aber wenn wir den Gedanken einmal als richtig setzen, so sprechen unsere Beobachtungen für einen Zusammenhang von Löslichkeit und Adsorption, der die Sache in nahe Verbindung mit dem bringt, was Herr Nernst bezüglich des Einflusses der Löslichkeit von Gasen in Kathoden auf die Überspannung an denselben betont hat. Gesetzt nämlich, dass man nur Adsorptionsphänomene für den Faktor x und seine Schwankungen verantwortlich machen will, so ist folgendes zu sagen: Je mehr der Wasserstoff in die Elektrodenoberfläche eindringt, um so schwächer ist nach unsern Beobachtungen die adsorbierte Haut davor, so dass man vielleicht sagen darf: Könnten wir eine Elektrode aus reinem Wasserstoff machen, so würde

[1]) Diese Zeitschr. 35, 18 (1900).
[2]) Vergl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, 539.

an ihr die adsorbierte Haut nicht auftreten, und die elektroosmotische Arbeit nach Nernst wäre bei der Polarisation die einzige, die zu leisten wäre, gerade wie dies nach unserer Meinung an einer in Kupfersulfat polarisierten Kupferkathode und in analogen Fällen gilt. Die heterogene Natur des Kathodenmetalls gegenüber dem Wasserstoff spielt für die Adsorption eine wichtige Rolle. Aber dies ist eine Erklärung, die wir nur als Vermutung bezeichnen dürfen.

Es bleibt noch übrig, bezüglich der Haut zu erinnern, dass ihre Reaktionsfähigkeit auf das empfindlichste von ihrer Dicke beeinflusst wird. Von J. J. Thomson[1]) wird im Hinblick auf Liebreichs Versuche über den toten Raum bei chemischen Reaktionen gezeigt, dass die Veränderung der Gleichgewichtskonstante auf etwa das Sechsfache des normalen Betrags zu erwarten ist, wenn ein Gleichgewichtsteilnehmer zu einem Häutchen von molekularer Dicke geformt wird.

Schwankungen der Dicke wären danach die naheliegendste Quelle der Zustandsschwankungen an unsern polarisierten Elektroden.

Es bleibt nun die grosse Frage, wie weit dieser Gedanke trägt. Deutlich ist, dass die Frage ob der Wasserstoff in der adsorbierten Schicht dem Gasgesetz folgt oder nicht, damit nicht entschieden wird. Der Faktor x kann also sowohl aus dem früher erläuterten Gesichtspunkt in Analogie zu Dolezaleks Resultaten als aus diesem elektrostatischen Moment hergeleitet werden. Die Schwankungen des Elektrodenzustandes erscheinen uns ebenfalls auf der früher dargelegten chemischen Basis wie aus dieser Adsorptionsvorstellung deutbar. Entscheidendes experimentelles Material für die eine oder andere Möglichkeit haben wir nicht. Es wird sich das auch schwerlich leicht finden. Wir können deshalb auch diesen Abschnitt nur mit einer Möglichkeit schliessen und zwar, dass bei der sogenannten Wasserstoffpolarisation sich in verschiedener Stärke, je nach der Natur des Metalls und der Behandlung der Kathode, Gashäute herausbilden, und dass jene mannigfaltigen und paradoxen Phänomene an solchen polarisierten Elektroden aus den Veränderungen dieser adsorbierten Gasschichten zu erklären sind. Herr Cortrell hat unlängst in einer wertvollen Untersuchung eine Seite des Polarisationsproblems klar beleuchtet, nämlich den Diffusionseinfluss und seine Beziehung zur Nernstschen Formel. Indem er dabei auf die Versuche von Herrn Goldschmidt und auf diejenigen von Haber zu sprechen kommt, die, beiläufig bemerkt, wegen des grundsätzlichen

---

[1]) Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie, S. 278. Leipzig 1890, G. Engel.

Unterschieds in den benutzten Stromdichten nicht wohl gemeinsam behandelt werden können, erkennt er an, dass noch ein zweites Moment die Phänomene der Polarisation mit bestimmt. Dieses zweite Moment ist unseres Erachtens zu sehen in den Reaktionsgeschwindigkeiten und den wandelbaren Elektrodenzuständen, für die bestimmend sind einerseits die Eigenschaften der zur Reduktion gelangenden Stoffe, anderseits die wechselnden chemischen Zustände des reduzierenden Agens in der Kathode und der Einfluss der adsorbierten Gashaut.

4. Indem wir die voranstehenden Darlegungen in eine veränderte Beleuchtung bringen, können wir dieselben auch folgendermassen fassen. Aus der Nernstschen Formel lässt sich für die polarisierte Kathode bei jedem Potential mittels der bekannten Ionenkonzentrationen die Konzentration des abgeladenen Agens auf der Kathode berechnen. Diese berechnete Konzentration kann man experimentell prüfen, indem man die Reaktionsgeschwindigkeit des abgeladenen Agens misst. Dies ist der Weg, den wir beschritten haben. Unter Voraussetzung der Grundgesetze der Reaktionskinetik ist diese Prüfung von derselben Verlässlichkeit wie die Konzentrationsermittlung durch Titration oder andere analytische Hilfsmittel. Wie man bei der Titration aber nur dann richtige Resultate erhält, wenn man über die Stärke der Titrierflüssigkeit selbst unterrichtet ist, so liefert die Prüfung mit der Reaktionsgeschwindigkeitsmethode brauchbare Daten nur, wenn die Konzentration der Reaktionsteilnehmer bekannt ist. Bei unserer Arbeitsweise ist ein Irrtum bezüglich dieser Konzentration der Reaktionsteilnehmer durch Verarmungserscheinungen im Prinzip möglich, wir haben aber, wie wir glauben, die einzelnen Versuche so angeordnet, dass diese mögliche Quelle des Irrtums, wenigstens bei den irreversiblen Depolarisatoren, nicht bedeutsam war. Unsere Prüfung ergab nun statt der nach Nernsts Formel berechneten Konzentration allemal eine Bruchpotenz derselben. Das reduzierende Agens besass nicht jene bei hohen Polarisationen ausnehmend grosse erwartete Konzentration, sondern eine kleinere. Das kann daran liegen, dass für die Konzentration des reduzierenden Agens in der Kathode nicht das Gasgesetz gilt, oder daran (bezw. mit daran), dass die elektrische Arbeit nicht dem alleinigen Zwecke dient, reversible Konzentrationsänderungen des abgeladenen Kations an der Elektrode herbeizuführen, dass vielmehr daneben eine andere Arbeit geleistet wurde. Diese Nebenarbeit würde unseres Erachtens in der ständigen Erneuerung einer adsorbierten Gashaut bestehen, welche der Depolarisator fortlaufend wegfrisst. Die Erneuerung dieser

Gashaut verlangt eine elektrostatische Arbeit, welche nichts zu tun hat mit der elektroosmotischen Arbeit.

II. Apparatur und Messweise.

Die Einzelheiten der Apparatur bedürfen keiner Beschreibung, da R. Russ dieselben in seiner schon zitierten Arbeit, die er im unmittelbaren Anschluss an diese Versuche und mit denselben Einrichtungen ausführte, erst kürzlich in dieser Zeitschrift mitgeteilt hat.

Die Gesichtspunkte waren die folgenden:

a. Benutzung der Lugginschen Kapillare zur Potentialmessung nach Fuchs' Methode. Gestützt auf die Erfahrung, welche eine mehrjährige Benutzung dieses Hilfsmittels gibt, dürfen wir dasselbe bestens empfehlen. Zu beachten ist dabei, dass man den innern Durchmesser von $3 \cdot 10^{-2}$ mm zweckmässig nicht merklich unterschreitet. Es ist leicht, ohne zu kleinerm Lumen überzugehen, eine Kapillare zu machen, welche sich völlig biegsam an die Elektrode anlegt und gar nicht tropft, aber es ist schwer, wenn man Kapillaren von wesentlich engerm Lumen benutzt, zu hohe Widerstände zu vermeiden.

Die Flüssigkeitsleitung von der Mündung der Kapillare bis zum Metall der Normalelektrode und die metallische Leitung von der Normalelektrode zum Kapillarelektrometer muss auf das beste isoliert sein, wenn das Messresultat korrekt sein soll. Je grösser der Widerstand in der Kapillare ist, umsomehr Gewicht fällt auf die Vermeidung des Erdschlusses an den genannten Partien, und umsomehr erforderte deren Isolation die sorgsame Aufmerksamkeit des Beobachters.

b. Alle Elektroden waren runde Platinbleche von $1^1/_2$ qcm Fläche, deren Ränder und Rückseite in schwermetallfreies Glas mittels des Sauerstoffgebläses eingeschmolzen waren. Ihre angeschweisste Stromzufuhr lag ganz in der Glasisolation, die sich in ein Glasrohr fortsetzte. Mit dieser Anordnung gelang es erstlich, den Reststrom sehr klein zu machen, zweitens aber unter Benutzung eines lebhaft rotierenden Schraubenrührers die Konstanz des Potentials über die ganze Elektrodenfläche zu erreichen. Bei den fast durchweg benutzten niedern und mittlern Stromstärken konnte die Kapillare über die ganze Fläche verschoben werden, ohne dass sich Potentialunterschiede zeigten. Nur bei den höchsten, nur gelegentlich benutzten Stromstärken traten gegen die Peripherie der Elektrode hin Abweichungen ein. Während der eigentlichen Messungen lag der Kapillarfaden stets im Mittelpunkt der Elektrode an.

c. Die Messungen mittels der Lugginschen Kapillare wurden durch Messungen nach einer andern Ausführungsform der Methode von Fuchs kontrolliert, deren Ergebnis der Lugginschen Kapillare sehr zur Empfehlung gereicht. Ein zur Dezinormalektrode führender Heber gewöhnlicher Art, in den Elektrolyten so eingehängt, dass er dicht an der isolierten Rückwand der Elektrode, und zwar in deren Mitte sich öffnete[1]), zeigte in stromlosem Zustand dasselbe Potential wie die vorn an der Elektrodenoberfläche anliegende Lugginsche Kapillare. Begannen wir zu polarisieren, so blieb die Übereinstimmung zunächst erhalten. Bald aber eilte die Anzeige des hinten angelegten Hebers vor, gab also eine stärkere Polarisation an. Je grösser die Fläche der Elektrode war, umso später trat dies Voreilen der am hintern Heber gewonnenen Werte ein, und umso geringer war es. Daraus geht hervor, dass man mit dem hinten angelegten Heber bei grösseren Stromdichten, namentlich an kleinen Elektroden, Gefahr läuft, unkontrolliertes Stromgefälle im Elektrolyten gegen seine Absicht mitzumessen.

d. Der von uns gemessene Wert ist gegeben durch die Kette:

	I	II	III	IV
Polarisierte Elektrode	Elektrolyt	Heberfüllung	$^1/_{10}$-n. KCl $HgCl$	Hg.

Wir haben darauf verzichtet, II und III auszuwerten, haben IV mit Ostwald und Wilsmore zu —0·615 angenommen und teilen unsere Messdaten sämtlich um 0·615 Volt verkleinert als Werte des Potentialsprungs I mit. Unsere Zahlen sind also, wie man sieht, genau betrachtet, nicht gleich dem gesuchten Wert I in Ostwalds (absoluter) Zählung, denn die kleinern Werte II und III sind willkürlich gleich Null gesetzt. Indessen sind die absoluten Werte für unsern Zweck gleichgültig, und es genügt, dass man einerseits durch Addition von 0·615 allemal die von uns effektiv gemessenen Zahlen erhält, anderseits, um der Kleinheit von II und III willen den angegebenen Betrag annähernd für den Potentialsprung I in absoluter Zählung ansehen kann.

Das Vorzeichen des Potentialsprungs an der polarisierten Elektrode beziehen wir stets auf die Lösung.

Stromstärken geben wir stets in Amp. 10^{-4}. Da unsere Elektrodenfläche stets 1·5 qcm ist, so ergibt die Multiplikation mit $\frac{10^{-4}}{1{\cdot}5}$ die Stromdichten in Amp./qcm.

Konzentrationen geben wir in elektrochemischen Grammäquiva-

[1]) Vergl. Roszkowski, Diese Zeitschr. **15**, 267 (1894).

lenten pro ccm oder pro Liter, indem wir die zur Reduktion des Mols erforderlichen F als elektrochemische Wertigkeit ansehen.

Der Elektrolyt wurde mittels eines indifferenten Gases entlüftet und durch dauerndes Durchleiten desselben beim Versuch tunlichst sauerstofffrei erhalten. Als indifferentes Gas diente CO_2 in sauren, Stickstoff oder Wasserstoff in alkalischen Elektrolyten. Genaue Versuche ergaben, dass an unsern polierten Platinkathoden das Wasserstoffgas keine Potentialbeeinflussung hervorruft, und dass es nichts ausmacht, ob man von der Wasserstoff- zur Stickstoffrührung übergeht oder umgekehrt. Das verwendete Stickstoffgas wurde aus Natriumnitrit und Chlorammonium erzeugt und durch Permanganat, alkalische Aufschwemmung von Manganhydroxydul, alkalische Lösung von Pyrogallol und Jodkaliumstärkelösung geleitet, um Verunreinigungen, namentlich Stickoxydspuren, mit Sicherheit auszuschliessen. Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff wurde durch Chromsäure, Schwefelsäure und alkalische Aufschwemmung von Manganhydroxydul gewaschen.

Wir warnen bei dieser Gelegenheit vor der vielfach üblichen Entfernung des Sauerstoffs aus strömenden Gasen mit alkalischer Pyrogallollösung. Dieses Reagens wirkt so langsam, das es einem strömenden Gas zwar leicht einen Teil, aber sehr schwer allen Sauerstoff entzieht. Es verrät also vorhandenen Sauerstoff, aber es beseitigt ihn — ausser bei längerm Schütteln in geschlossenen Gefässen — nur unvollkommen. Auch die alkalische Aufschwemmung des Manganhydroxyduls ist kein durchaus sicheres Mittel, doch genügte sie für unsere Zwecke.

Sämtliche Versuche wurden so ausgeführt, dass mittels des Schraubenrührers eine heftige Strömung des Elektrolyten längs der Elektrode und zugleich schräg aufsteigend bewirkt wurde.

Die Temperatur war stets exakt 25°.

III. Versuche mit Nitrobenzol.

Lösungsmittel: Alkoholische Natronlauge, bereitet durch Eintragen von 18·8 g Na in eine Mischung von 530 ccm Alkohol + 102·5 ccm H_2O. Spezifische Leitfähigkeit bei 25°: 0·015 reziproke Ohm. Depolarisator: Thiophenfreies, frisch bereitetes Nitrobenzol. Der Depolarisator wurde aus einer in $^1/_{50}$ ccm geteilten Bürette zu 100 ccm der alkoholischen Lauge getropft, die sich im Elektrolysierapparat befand.

Eine in Betracht kommende Volumenvermehrung findet durch die vergleichsweise kleinen Zusätze nicht statt.

Das spezifische Gewicht des Nitrobenzols wurde zu 1·18 angenommen.

Als indifferentes Gas diente Stickstoff. Die Äquivalentkonzentration des Nitrobenzols ist so berechnet, dass für 1 Mol. 3 F angenommen werden. Dies entspricht der Reduktion zu Azooxybenzol. Bildung von Azobenzol, über die Bamberger und Brady[1]) einerseits, Haber (l. c.) anderseits inzwischen eingehend gehandelt haben, würde das Nitrobenzol elektrochemisch vierwertig machen. Bildung von Azobenzol neben Azooxybenzol würde eine Wertigkeit zwischen 3 und 4 ergeben. Ob die Wertigkeit 3 oder 4, oder zwischen drei und vier ist, macht für die Funktion:

$$E = k \ln \frac{I}{C} - \text{konst.}$$

nichts aus. Es käme dadurch eine geringe Grössenverschiedenheit der additiven Konstante zustande. Schwankungen der Wertigkeit zwischen den Grenzen drei und vier während des Versuches würden sich darin zeigen, dass die Versuchszahlen schlecht zur Formel stimmten. Derartiges haben wir nicht wahrgenommen. Es ist bei unsern Stromdichten kein Grund vorhanden, zu zweifeln, dass die Wertigkeit gleich drei oder doch nur sehr wenig höher ist, und dass sie diesen Betrag ohne merkliche Schwankung beibehält, mit andern Worten, dass Azooxybenzol neben Spuren Azobenzol entstand. Besondere chemische Prüfung haben wir im Hinblick auf die frühern Versuche nicht für nötig erachtet.

A. Versuche bei konstanter Konzentration.

Versuch 1.

Konzentration: $0{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$ Äquiv. / ccm.

Natürliches Potential der Elektrode: $-0{\cdot}169$.

Stromgefälle von der Mitte der Hebermündung zur Elektrode berechnet aus der Leitfähigkeit der Lösung und der mikrometrisch gemessenen Stärke der Kapillare:

Strom: Amp. 10^{-4}	4·5	9	18	36	72	144	288
Gefälle: Millivolt	—	0·1	0·3	0·5	1·0	1·9	3·8

Reststrom vor dem Zubringen des Nitrobenzols zum Elektrolyten beim Potential 0·246 Volt: $0{\cdot}15 \cdot 10^{-4}$ Amp. Reststrom nach Beendigung des Versuches, Reinigung des Apparates und Beschickung desselben mit dem im übrigen gleichen aber nitrobenzolfreien Elektrolyten:

Potential:	0·0823	0·0984	0·1135	0·1280	0·1418	0·1559	0·1684
Reststrom Amp. 10^{-4}:	0·112	0·112	0·112	0·118	0·127	0·133	0·139

Die im folgenden gegebenen Versuchsdaten sind stets mit der Korrektur für Stromgefälle von der Kapillarenmündung zur Kathode versehen. Alle Potentiale unter Strom sind positiv.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 273 (1900).

Messrichtung	Strom-Amp. 10^{-4}	0	2·25	4·5	9	18	36	72	144	288
→	Potent.	− 0·1690	+ 0·0840	0·0981	0·1129	0·1283	0·1422	0·1555	0·1606	0·1927
←	„		0·0825	0·0988	0·1139	0·1266	0·1415	0·1550	0·1711	—
→	„		0·0830	0·0988	0·1134	0·1286	0·1417	0·1565	0·1736	—
←	„		0·0795	0·0978	0·1139	0·1286	0·1417	0·1565	—	—
	Mittelwerte:		0·0823	0·0984	0·1135	0·1280	0·1418	0·1559	0·1684	0·1927
	Intervalle:		161	151	145	138	141	125	243	

(Intervalle der Deutlichkeit wegen mit 10^4 multipliziert.)

Berechnung der Mittelwerte mit kleinsten Quadraten ergibt, wenn jedem Mittelwert so viel Gewicht beigelegt wird, als der Zahl der Beobachtungen entspricht, aus denen er herstammt:

$$E = 0{\cdot}0482 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0{\cdot}1111.$$

E ber.	0·0836	0·0981	0·1126	0·1270	0·1415	0·1561	0·1705
ΔE	+ 13	− 3	− 10	− 10	− 3	+ 2	+ 21

Berücksichtigung des Reststromes ändert nur den ersten und ein wenig den zweiten und dritten Wert, und zwar in dem Sinne, dass der Anschluss an die logarithmische Formel noch etwas besser wird. Es ergibt sich nämlich für die drei Anfangswerte:

Korr. Strom	2·138	4·388	8·888
E berechn.	0·0825	0·0976	0·1123
ΔE	+ 3	− 8	− 12

Die Stromstärke $288{\cdot}10^{-8}$ Amp. auf die $1^1/_2$ qcm grosse Fläche bedingt offenbar bei der Konzentration $0{\cdot}8.10^{-3}$ Amp. Verarmungen, die wir mit unserer Rührung nicht mehr überwinden konnten.

In dem Intervall von 0·0869 Volt, das durchmessen und berechnet wurde, beträgt die Abweichung der Einzelmittel in Maximo nur 2·4% des Gesamtmessbereiches.

Versuch 2.

Konzentration wie zuvor.

Das zweimal im Versuch bestimmte natürliche Potential ist schwankend. Werte siehe Tabelle.

Reststrom vor dem Einbringen des Nitrobenzols bei Potential 0·330 war 0·1 Amp. $.10^{-4}$.

Messrichtung	Strom-Amp. $.10^{-4}$	0	2·25	4·5	9·0	18	36	72	144
←	Potential		0·0613	0·0772	0·0915	0·1054	0·1195	0·1344	0·1466
→	„	− 0·0590	0·0603	0·0767	0·0913	0·1059	0·1205	0·1332	0·1489
←	„		0·0571	0·0717	0·0868	0·1017	0·1168	0·1301	0·1436
→	„	− 0·1185	0·0563	0·0727	0·0875	0·1004	0·1145	0·1282	0·1436
←	„		0·0553	0·0702	0·0863	0·1014	0·1150	0·1289	—
	Mittel	− 0·0887	0·0581	0·0737	0·0877	0·1032	0·1171	0·1310	0·1457
	Intervalle		154	140	155	139	139	147	

berechnet wie zuvor:

$$E = 0{\cdot}0481 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0{\cdot}0856.$$

E ber.	0·0591	0·0736	0·0881	0·1026	0·1170	0·1315	0·1460
ΔE	+ 10	− 1	− 6	− 6	− 1	+ 5	+ 3

Das gemessene Intervall ist 0·0876 Volt, die grösste Abweichung eines Einzelmittels beträgt hier nur 1·15 %.

Die multiplikative Konstante stimmt sehr scharf mit der des ersten Versuches. Die additive Konstante zeigt sich um 25 Millivolt kleiner als früher.

Bemerkenswert ist, dass die Potentiale sich von Reihe zu Reihe nach der negativen Seite hin schieben. Diese Tatsache kam schon im ersten Versuch zur Erscheinung. Die Elektrode wird also im Fortgang der Polarisation schwerer polarisierbar. Dieser Satz hat eine ganz allgemeine Bedeutung. R. Russ hat in der zeitlich anschliessenden Untersuchung, die in dieser Zeitschrift bereits mitgeteilt wurde, gezeigt, welchen Umfang diese Erscheinung bei unedlen Elektroden annimmt. Man erkennt ferner deutlich aus den Zahlen, dass es sich um eine Hysteresis handelt. Nach starken Polarisationen ist die Elektrode bei abnehmendem Strom schwächer polarisierbar als nach schwachen Polarisationen bei zunehmendem.

Versuch 3:

Konzentration. $0{\cdot}8 . 10^{-3}$ Äquiv. / ccm Nitrobenzol.

Reststrom bei Potential 0·215: 0·1 Amp. 10^{-4}.

Messrichtung	Strom in Amp. 10^{-4}	2·25	4·5	9	18	36	72	144
←	Potential	+ 0·0770	+ 0·0938	0·1100	0·1245	0·1380	0·1516	0·1660
→			0·0938	0·1096	0·1237	0·1380	0·1509	0·1660
	Mittel	0·0770	0·0938	0·1098	0·1241	0·1380	0·1513	0·1660

Intervall 168 160 143 139 133 147

Berechnet mit kleinsten Quadraten:

$$E = 0{\cdot}0483 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0{\cdot}1060.$$

Der Reststrom ist hier etwas höher wie zuvor. Unter der nach den Daten beim Versuch 1 wahrscheinlichen Annahme, dass er wie bei 0·215 Volt, so auch im durchmessenen Intervall annähernd 0·1 Amp. 10^{-4} betrug, kann man seinen Einfluss berücksichtigen. Er ist wieder nur bei den ersten Werten merklich.

	E ber. ohne Reststromkorrektur:						
	0·0794	0·0939	0·1085	0·1230	0·1376	0·1521	0·1666
	E' ber. mit Reststromkorrektur:						
	0·0784	0·0934	0·1083	—	—	—	—
ΔE	+ 24	+ 1	− 13	− 11	− 4	+ 8	+ 6
$\Delta E'$	+ 14	− 4	− 15	—	—	—	—

Das durchmessene Intervall ist 0·0890 Volt. Der grösste Fehler eines Mittels 1·7%.

Die Funktion wird im grossen und ganzen hier mit minderer Schärfe als zuvor durch die Mittelwerte der Messungen gedeckt. Die Ursache ist, dass diese Mittelwerte nur aus je zwei Messungen gebildet sind. Wieder stimmt die Konstante vor dem Logarithmus sehr nahe mit dem Wert im Versuch 1.

Wir haben lediglich darum noch einen vierten Versuch ausgeführt, weil wir den Einfluss einer starken Konzentrationsänderung beim Nitrobenzol kennen lernen wollten. Wir nahmen das Nitrobenzol 32mal verdünnter. Dass wir dann schon bei $25·6.10^{-4}$ Amp. Verarmungserscheinungen begegneten, war uns nicht überraschend. Die früher erwähnte Hysteresiserscheinung war hier ungemein gross.

Versuch 4:
Konzentration: $0·025.10^{-3}$ Äquiv./ccm Nitrobenzol.
Reststrom: $0·1.10^{-4}$ Amp. bei Potential 0·330.

Mess-richtung	Strom-Amp..10^{-4}	0·4	0·8	1·6	3·2	6·4	12·8	25·6	51·2
→	Potential	0·0948	0·1146	0·1324	0·1482	0·1620	0·1806	0·2026	0·2292
←	„	0·0790	0·1047	0·1225	0·1383	0·1521	0·1648	0·1824	0·2037
	Mittelwert	0·0869	0·1097	0·1275	0·1433	0·1571	0·1727	0·1925	0·2165
	Intervall		228	178	158	138	156	198	240

Die Werte von $1·6.10^{-4}$ Amp. bis $12·8.10^{-4}$ Amp. geben mit kleinsten Quadraten berechnet:

$$E = 0·0496 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0·0880.$$

Unter der Voraussetzung, dass der Reststrom in den Potentialgrenzen 0·1 bis 0·330 Volt konstant genug ist, um gleich dem bei 0·330 Volt gemessenen Wert 0·1 Amp. 10^{-4} gesetzt zu werden, schliesst sich auch der Wert für 0·8 Amp. 10^{-4} dieser Formel an.

Ber. E ohne Reststromkorrektur:		0·1280	0·1429	0·1579	0·1728
Ber. E' mit Reststromkorrektur:	0·1102	0·1266	0·1423	—	—
ΔE		+5	−4	+8	+1
$\Delta E'$	+5	−9	−10	—	—

Man entnimmt dem Versuchsergebnis, dass die kleine Nitrobenzolkonzentration den Messbereich einengt und zugleich die Funktion schlechter stimmend macht, beides Erscheinungen, die erwartet werden können. Man sieht: Sobald Diffusionseinflüsse durch Erniedrigung der Konzentration begünstigt werden, stimmt unsere Formel nicht mehr befriedigend.

Versuche bei konstantem Strom.

Diese Versuche sind sämtlich bei dem konstanten Strom von $5 \cdot 10^{-4}$ Amp. durchgeführt. Diese Stromstärke ist einerseits so klein, dass Verarmungserscheinungen, wie der Versuch 3 lehrte, nicht leicht auftreten, anderseits so gross, dass die Beeinflussung durch den Reststrom nicht bedeutend ist. Übrigens bedeutet ein kleiner und konstanter Reststrom hier bei dem konstanten Polarisationsstrom nur eine winzige Änderung der additiven Konstante.

Versuch 5.

	Konzentration in Äquiv. . 10^{-3} / ccm.					
	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
	Potential bei Strom $5 . 10^{-4}$ Amp.					
	0·1560	0·1422	0·1264	0·1110	0·0950	0·0800
Intervalle:	138	158	154	160	150	

Berechnung liefert:

$$E = 0{\cdot}0515 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0{\cdot}0900.$$

E ber.	0·1560	0·1414	0·1259	0·1104	0·0949	0·0794
ΔE	+ 9	− 8	− 5	− 6	− 1	− 6

Die additive Konstante liegt bei diesem Versuch ebenda, wo die Versuche mit konstanter Konzentration sie zeigten. Aber die multiplikative Konstante ist höher. Das letztere kommt auch bei Habers frühern Messungen zur Erscheinung. Es ist beachtenswert, dass hier der Strom dauernd niedrig ist. Wie im theoretischen Teil besprochen wurde, macht ein stärkerer Strom die Elektrode aktiver. Vielleicht möchte man vermuten, dass der Ausdruck:

$$E = k \ln \frac{I}{C} - \text{konst.}$$

nicht gilt, weil die Bestimmung der Teilfunktionen:

$$E = k \ln I - \text{konst.} \quad (C \text{ konstant})$$

$$E = k \ln \frac{1}{C} - \text{konst.} \quad (I \text{ konstant})$$

zwei verschiedene k-Werte gibt. So liegt es aber nicht. Wie die beiden folgenden Versuche lehren, stimmt nämlich die Funktion:

$$\frac{I}{C} = \text{konst.}$$

durchaus mit dem Experiment, während hier eine Abweichung auftreten müsste, wenn die k-Werte in Wahrheit verschieden wären. Der richtige Sachverhalt ist vielmehr der, dass die k-Werte sich verschieden ergeben, wenn wir die Elektrode verschieden behandeln. Wie die

spätern Nitrophenolversuche lehren, lässt sich durch passende Vereinigung der Messung beider Teilfunktionen diese Differenz der k-Werte ausschalten. Auf der andern Seite lehrt unmittelbar nachstehender Nitrobenzolversuch 6, dass sie gross werden kann, wenn man durch unregelmässige und sprungweise Änderungen der Stromstärke dem Elektrodenzustand die Stabilität nimmt und den Einfluss der Hysteresiserscheinungen stark steigert.

Versuch 6 wurde so ausgeführt, dass bei jeder Nitrobenzolkonzentration zuerst $5 \cdot 10^{-4}$ Amp. eingeschaltet und das Potential abgelesen, dann bei einem andern zuvor gewählten Potential der Strom bestimmt, beides wiederholt und schliesslich wieder das Potential bei $5 \cdot 10^{-4}$ Amp. gemessen wurde.

Konz. in Äquiv. 10^{-3}/ccm	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
a. Potentiale bei Strom 5.10^{-4} Amp.:						
1. Bestimmung	0·1803	0·1630	0·1402	0·1242	0·1101	0·0820
2. „	0·1793	0·1605	0·1412	0·1250	0·1096	0·0929
3. „	0·1788	0·1585	0·1415	0·1245	0·1091	0·0924
Mittelwerte	0·1795	0·1607	0·1410	0·1246	0·1096	0·0891
Intervalle		188	197	164	150	205
b. Stromstärke Amp.. 10^{-4} bei Potential 0·1520:						
1. Bestimmung	1·95	4·00	8·2	15·8	29·5	62·8
2. „	2·0	3·9	7·4	14·9	30·2	62·2
3. „	—	—	7·5	14·1	—	—
Mittelwerte	1·98	3·95	7·7	14·9	29·85	62·5
$\frac{I}{C}$	7·92	7·90	7·7	7·45	7·46	7·81

Aus a. berechnet:

$$E = 0{\cdot}0590 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0{\cdot}1021$$

folglich E ber.	0·1785	0·1608	0·1430	0·1252	0·1075	0·0898
	− 10	+ 1	+ 20	+ 6	− 21	+ 7

Die multiplikative Konstante ist, wie man sieht, sehr hoch, doch die Abweichungen der Einzelmittel in dem durchmessenen Intervall von 0·0904 Volt überschreiten nicht 2·3%.

Bei dem letzten Versuch 7 gingen wir nun so vor, dass wir den Stromwert $0{\cdot}5.10^{-4}$ Amp. nur für einen Moment änderten, indem wir den zum Potential 0·1520 Volt gehörigen Strom tunlichst rasch bestimmten. Darnach kehrten wir alsbald zu $5 \cdot 10^{-4}$ Amp. zurück. So konnte die Elektrode sich nicht ernstlich von dem Zustand entfernen, der dem Strom $5 \cdot 10^{-4}$ Amp. zugehört. Wirklich fanden wir nun fast genau dieselbe multiplikative Konstante wie im Versuch 5, bei dem dauernd $5 \cdot 10^{-4}$ Amp. flossen.

a. Bei konstanter Konzentration.

Vers.-Nr.	Konzentration in Äquiv.. 10^{-3} / ccm	Berechnete Funktion	Gesamtintervall in Volt
1.	0·8	$E = 0·0482 \log \frac{I}{C} + 0·1101$	0·087
2.	”	$E = 0·0481 \log \frac{I}{C} + 0·0856$	0·088
3.	”	$E = 0·0483 \log \frac{I}{C} + 0·1060$	0·089
4.	0·025	$E = 0·0496 \log \frac{I}{C} + 0·0880$	0·045

b. Bei konstantem Strome.

Vers.-Nr.	Stromdichte in Amp.. 10^{-4} pro qcm	Berechnete Funktion	Gesamt-Intervall in Volt
5.	3·33	$E = 0·0515 \log \frac{I}{C} + 0·0900$	0·076
7.	”	$E = 0·0512 \log \frac{I}{C} + 0·1098$	0·090
6.	”	$\left(E = 0·0590 \log \frac{I}{C} + 0·1021\right)$ Störung (!)	0·076

a. Bei konstanter Konzentration.

Zusammensetzung der Lösung	Konz. des Nitrobenzols in Äqu.. 10^{-3} im ccm	Berechnete multiplikative Konstante der Funktion	Gesamtintervall in Volt
80 g $NaOH$ 100 g H_2O 875 ccm Alkohol	0·75	0·04062	0·0596
25 g $NaOH$ 40 g H_2O 265 ccm Alkohol	0·93	0·04245	0·0585
”	”	{0·04217 0·04503	0·0738
”	0·60	0·04590	0·0565
”	”	0·04996	0·0645
”	0·66	0·05119	0·0422

b. Bei konstantem Strome.

Zusammensetzung der Lösung	Stromdichte in Amp.. 10^{-4} pro ccm	Berechnete multiplikative Konstante der Funktion	Gesamtintervall in Volt
80 g $NaOH$ 100 g H_2O 700 g Alkohol	0·9	0·05354	0·0832
25 g $NaOH$ 40 g H_2O 265 g Alkohol	10·7	0·0535	0·0482
”	”	0·0512	0·0462
”	7·6	0·0485	0·0392
80 g $NaOH$ 100 g H_2O 875 ccm Alkohol	(10·0 10·6	0·0660 0·0597	0·0399) 0·0361)
”		Störung (?!)	

Versuch 7.

In Abwesenheit des Depolarisators bedingte Strom 0·1.10⁻⁴ Amp. das Potential 0·200 Volt.

Konz.: g-Äquiv. 10^{-3} / ccm	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4	0·8
α. Potentiale bei Strom 5.10^{-4} Amp.:						
	0·1758	0·1618	0·1457	0·1304	0·1146	0·0993
Intervalle	140	161	153	158	153	
β. Ströme in Amp. / 10^{-4} bei Potential 0·1520:	1·9	3·2	6·8	13·9	30·0	67·3
$\frac{I}{C}$	7·6	6·4	6·8	6·95	7·50	8·41

Berechnet aus α:

$$E = 0{\cdot}0512 \log \frac{I}{C} 10^4 + 0{\cdot}1098$$

E ber.	0·1764	0·1610	0·1456	0·1302	0·1148	0·0994
ΔE	+ 6	− 8	− 1	− 2	+ 2	+ 1

Wir schliessen diesen Abschnitt mit der Zusammenstellung der Ergebnisse, welche Haber früher, und die wir hier mitgeteilt haben. Es ist leicht daraus die Übereinstimmung im ganzen und die Vervollkommnung im einzelnen zu ersehen (siehe Seite 284).

IV. Versuche mit p-Nitrophenol.

Nach dem Nitrobenzol wurde das *p*-Nitrophenol in wässeriger Kalilauge studiert. Die Dissoziation des *p*-Nitrophenolkaliums haben wir nicht beachtet, weil das *p*-Nitrophenol nur eine schwache Säure ist, und der sehr grosse Überschuss an Kalilauge, den wir anwandten, die Dissoziation sehr zurückdrängt. So hohe Konzentrationen wie beim Nitrobenzol konnten wir beim *p*-Nitrophenol der begrenzten Löslichkeit des Salzes wegen nicht anwenden. Wir verwandten ein Nitrophenol vom Schmelzpunkt 111° und eine $^1/_1$-norm. Kalilauge (von der spez. Leitfähigkeit 0·208 rez. Ohm bei 25°) die aus reinstem Kali bereitet war. Das *p*-Nitrophenol ist elektrochemisch sechswertig, da es nach K. Elbs sich glatt zu Amidophenol reduziert. Wir lösten 1·4-elektrochemische Äquivalente, d. i. 32·46 g mit so viel Kali zu 1 Liter, dass $^1/_1$-norm. Lösung in Kalilauge entstand. Dies war unsere Stammlösung. Von ihr fügten wir mittels Bürette abgemessene Quanten zu 100 ccm $^1/_1$-norm. Kalilauge im Elektrolysengefäss.

Die Kathode war wie bei den frühern Versuchen poliertes Platin, als indifferentes Gas wurde Wasserstoff, seltener Stickstoff durch den Elektrolyten geleitet.

Wir haben insgesamt neun Versuche gemacht.

Versuch 1[1]).

Konzentration $0{\cdot}4 . 10^{-3}$ g-Äquiv. / ccm.

Reststrom in Abwesenheit des Depolarisators bei Potential 0·370, betrug: $0{\cdot}1 . 10^{-4}$ Amp.

Mess-richtung	Strom in Amp. . 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
←	Potential	0·2148	0·2328	0·2540	0·2755	0·2949	0·3125	0·3322	0·3507
→	„		0·2346	0·2576	0·2791	0·2983	0·3179	0·3356	0·3570
←	„	0·2200	0·2391	0·2612	0·2812	0·3001	0·3179	0·3356	
→	„		0·2418	0·2621	0·2836	0·3019	0·3213	0·3408	0·3624
		0·2184	0·2371	0·2587	0·2798	0·2988	0·3174	0·3360	0·3567
	Intervall	187	216	211	190	186	186	207	

Daraus berechnet:

$$E = 0{\cdot}0643 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2596.$$

E ber.	[0·2208]	[0·2402]	0·2595	0·2789	0·2982	0·3176	0·3369	0·3563
$\varDelta E$	[+ 24]	[+ 31]	+ 8	− 9	− 6	+ 2	+ 9	− 4

Bei der Berechnung der Funktion ist den beiden ersten Stromwerten die Wahrscheinlichkeit Null beigelegt, weil sie durch den Betrag des Reststromes beeinflusst sind. Eine Überschlagsrechnung ergibt sogleich, dass man auch für diese Werte einen guten Anschluss an die berechnete Funktion durch Korrektur des Stromes um $0{\cdot}1 . 10^{-4}$ Amp. — d. h. um den annähernden Betrag des Reststromes — erhält.

Versuch 2.

Konzentration wie zuvor.

Reststrom bei Potential 0·300 war zunächst $0{\cdot}15 . 10^{-4}$ Amp. und sank innerhalb 15 Min. auf 0·09 Amp. . 10^{-4}.

Mess-richtung	Strom in Amp. . 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
←	Potential	0·2163	0·2355	0·2600	0·2819	0·3034	0·3212	0·3402	0·3623
→	„	—	0·2385	0·2600	0·2813	0·3016	0·3218	0·3411	0·3629
	Mittelwert	0·2163	0·2370	0·2600	0·2816	0·3025	0·3215	0·3407	0·3629
	Intervalle	207	230	216	209	190	192	219	

Hieraus berechnet:

$$E = 0{\cdot}0672 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2608.$$

$E =$	[0·2203	0·2406]	0·2608	0·2811	0·3013	0·3215	0·3417	0·3620
$\varDelta E =$	[+ 40	+ 36]	+ 8	− 5	− 12	0	+ 10	− 6

Von den beiden niedersten Werten gilt dasselbe wie beim frühern Versuch. Die kleine Zahl der Messungen, macht wie immer den logarithmischen Zusammenhang weniger scharf.

---

[1]) Bis Strom $4 . 10^{-4}$ Amp. in der vorletzten Reihe diente Stickstoffrührung. Dann wurde dieselbe rasch gegen Wasserstoffrührung vertauscht, ohne dass das Potential sich änderte, und weiterhin Wasserstoff benutzt.

Versuch 3.

Konzentration: 0·1 g-Äquiv. . 10^{-3} pro ccm.

Reststrom bei 0·300 Volt war 0·09 Amp. . 10^{-4}.

Hier wurden bei jeder Stromstärke zwei Ablesungen im Abstand von 1 Minute vorgenommen. Diese stimmten bei den mittlern Stromstärken innerhalb der Ablesefehler und wichen bei hohen und niedern bis 0·0025 Volt in maximo voneinander ab. Die Mittel sind in der Tabelle verzeichnet.

Messrichtung	Strom in Amp . 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64
	Potentialmittel	0·2438	0·2703	0·2932	0·3119	0·3313	0·3474	0·3658
←	„	0·2456	0·2697	0·2923	0·3098	0·3268	0·3456	—
→	„		0·2724	0·2929	0·3152	0·3352	0·3538	0·3784
←	„	0·2524	0·2751	0·2952	0·3152	0·3324	0·3534	—
	Mittel	0·2473	0·2720	0·2934	0·3130	0·3314	0·3500	0·3721

Intervalle 247 214 196 184 186 221

Berechnet mit Annahme der Wahrscheinlichkeit Null für die Werte bei 1 und bei 64 . 10^{-4} Amp.

$$E = 0{\cdot}0644 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2538.$$

E ber.	[0·2538]	0·2732	0·2926	0·3120	0·3314	0·3508	[0·3702]
ΔE =	[+ 65]	+ 12	− 8	− 10	0	+ 8	[− 19]

Die Zahlen liegen denen der frühern Versuche nahe. Die kleine Konzentration aber und die absichtliche Ausdehnung der Messzeit, welche die Entfaltung der Hysteresiserscheinungen fördert, machen trotz der zahlreichen Einzelmessungen die Abweichungen von der logarithmischen Funktion grösser als bei Versuch 1.

b. Versuche bei konstantem Potential.

Versuch 4.

Konzentration in Äquiv. 10^{-3} / ccm	0 (Reststrom)	0·00625	0·0125	0·025	0·05	0·1
Strom in Amp. . 10^{-4} bei Pot. 0·3075	0·09	—	1·10	2·00	3·52	7·30
Dasselbe nach 3 Min.	0·09	—	1·08	2·00	3·55	7·15
Mittelwert	0·09		1·09	2·00	3·54	7·22
Nach Abzug des Reststromes			1·00	1·91	3·45	7·13
$\frac{I}{C}$			8·0	7·65	6·9	7·1

Versuch 5.

Konzentr. in Äquiv. . 10^{-3} im ccm	0 (Reststrom)	0·00625	0·0125	0·025	0·05	0·1	0·2	0·4
Strom in Amp. . 10^{-4} bei Potential 0·3075	0·033	0·45	0·90	1·77	3·40	6·83	13·8	26·6
Dasselbe nach 3 Min.	0·035	0·42	0·90	1·77	3·45	6·87	13·6	26·7
Mittelwert	0·034	0·44	0·90	1·77	3·43	6·85	13·7	26·65
Nach Abzug des Reststromes	—	0·406	0·866	1·736	3·40	6·82	13·4	26·62
$\frac{I}{C}$	—	6·5	6·9	6·95	6·8	6·75	6·7	6·65

Wenn das Verhältnis $\frac{I}{C}$ im Versuch 5 so viel konstanter ist als im Versuch 4, so mag dafür vielleicht von Belang sein, dass der Reststrom im Versuch 5 so viel kleiner ist. Den Reststrom vorher ermitteln und danach kürzen, ist der einzige Weg, ihm Rechnung zu tragen, aber da er in den Nitrophenollösungen nicht ganz stationär ist, ist dies die Quelle einer kleinen Unsicherheit, die um so geringer wird, je geringer eben der Reststrom selbst ist.

Nach diesen Versuchen konnten wir uns nicht verhehlen, dass zwar wie beim Nitrobenzol eine logarithmische Beziehung deutlich vorhanden, aber durch die bisherige Messweisse nicht prägnant genug zur Erscheinung gebracht wurde.

Die gesammelten Erfahrungen führten dazu, die folgende Messmethode zu akzeptieren.

Es wurde zunächst der Reststrom ermittelt und die Elektrode einige Zeit in Abwesenheit des Depolarisators polarisiert.

Danach wurde Nitrophenolkalium zugesetzt und eine Strompotentialreihe mit hohen Strömen beginnend abwärts und danach wieder aufwärts gemessen.

Sodann wurde ein neuer Zusatz von Nitrophenolkalium gemacht und in gleicher Art verfahren und so fort.

Nach jedem Zusatz von Nitrophenol wurde das Messbereich in der Regel auf die doppelte Stromstärke ausgedehnt, während die kleinste zuvor benutzte Stromstärke meist fortblieb.

Alle Messungen wurden tunlichst rasch ausgeführt.

Die Benutzung eines begrenzten Messbereichs, der Beginn jeder Messreihe mit hohen Stromwerten, die tunlichst rasche Durchführung sind durch die gemeinsame Rücksicht auf Stabilität des Elektrodenzustands vorgezeichnet. Als einmal absichtlich eine längere Zeit auf einer mittlern Stromstärke verweilt und sodann die betreffende Reihe von Messungen wiederholt wurde, ergaben sich Werte, welche gegen die zuvor gefundenen namhaft differierten.

Wir führen zunächst drei gleichartige solche Versuche unter 6, 7, 8 an. Die Daten für die kleinsten Stromstärken ($< 2 \times 10^{-4}$ Amp.) sind so verschoben, wie wir erwarten dürfen, wenn wir die Tatsache des Reststroms beachten.

Versuch 6.

Reststrom in Abwesenheit des Depolarisators 0·036 Amp.. 10^{-4} bei 0·210 Volt, 0·090 Amp.. 10^{-4} 0·360 Volt.

Messrichtung	Konzentr. Äq 10^{-3} ccm	Strom in Amp. . 10^{-4}	1	2	4	8	16	32	64	128
←	0·05	Potential	0·2712	0·2917	0·3122	0·3307	0·3498	—	—	—
→	„	„	—	0·2917	0·3134	0·3325	0·3522	—	—	—
←	0·1	„	0·2539	0·2748	0·2932	0·3131	0·3319	0·3522	—	—
→	„	„	—	0·2760	0·2955	0·3146	0·3337	0·3549	0·3763	—
←	0·2	„	—	0·2566	0·2754	0·2947	0·3128	0·3331	0·3519	0·3736
→	„	„	—	—	0·2774	0·2967	0·3158	0·3367	0·3569	0·3814

Daraus ergibt sich, indem man die Mittelwerte bildet, folgende Zusammenstellung:

(Als Gesamtmittel sind die Mittel der schrägen Reihen genommen, in denen $\frac{I}{C}$ konstant ist.)

Konzentration	Strom	1	2	4	8	16	32	64	128
0·05	Potential	0·2712	0·2917	0·3128	0·3316	0·3510	—	—	—
		173 205	163 211	184 188	177 194	182	—	—	—
0·1		0·2539	0·2754	0·2944	0·3139	0·3328	0·3536	0·3763	—
		215	188 190	180 195	182 189	185 208	187 227	219	—
0·2			0·2566	0·2764	0·2957	0·3143	0·3349	0·3544	0·3775
			198	193	186	206	195	231	
Gesamtmittel			0·2552	0·2750	0·2939	0·3137	0·3331	0·3530	0·3770
			198	189	198	194	199	240	

Aus den Gesamtmitteln lässt sich berechnen:

$$E = 0{\cdot}0647 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2553.$$

E ber.	0·2553	0·2747	0·2942	0·3137	0·3332	0·3526
ΔE	+ 1	− 3	+ 3	0	+ 1	− 4

Während die Vertikal- und Horizontalintervalle bei diesem Versuche noch merkliche Verschiedenheit zeigen, ist bei dem folgenden diese Unvollkommenheit überwunden.

Versuch 7: Reststrom in Abwesenheit des Depolarisators bei Potential 0·300 Volt 0·035 Amp. . 10^{-4}.

Messrichtung	Konzentration	Strom	1	2	4	8	16	32	64	128
←	0·1	Potential	0·2563	0·2736	0·2926	0·3105	0·3293	0·3492	0·3730	—
→	„	„	—	0·2730	0·2920	0·3123	0·3310	0·3498	0·3748	—
←	0·2	„	—	0·2527	0·2733	0·2920	0·3117	0·3295	0·3495	—
→	„	„	—	—	0·2736	0·2926	0·3117	0·3295	0·3492	—
←	0·4	„	—	0·2319	0·2533	0·2742	0·2938	0·3123	0·3310	0·3492
→	„	„	—	—	0·2539	0·2742	0·2932	0·3123	0·3304	0·3492

Daraus ergeben sich wie beim vorigen Versuch Mittel und aus diesen längs der schrägen Reihen, für die $\frac{I}{C}$ konstant ist, gebildete Gesamtmittel.

Mittelwerte.

Konzentration	Strom	1	2	4	8	16	32	64	128
0·1	Potential	0·2563	0·2733	0·2923	0·3114	0·3302	0·3495	0·3739	—
„	„	|	170 206	190 188	191 191	188 185	193 200	244 245	— |
0·2	„	—	0·2527	0·2735	0·2923	0·3117	0·3295	0·3494	—
„	„	|	— 208	208 199	188 181	194 182	178 172	199 187	— |
0·4	„	—	0·2319	0·2536	0·2742	0·2935	0·3123	0·3307	0·3492
„	„		—	217	206	193	188	184	185
			0·2319	0·2540	0·2737	0·2927	0·3118	0·3301	0·3494

Die Gesamtmittel liefern:

$$E = 0{\cdot}0628 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2547$$

$E_{\text{ber.}}$	(0·2358)	0·2547	0·2736	0·2925	0·3114	0·3313	0·3502
ΔE	(+ 39)	+ 7	− 1	− 2	− 4	+ 12	+ 12

Versuch 8. Reststrom in Abwesenheit des Depolarisators bei 0·3 Volt 0·10.10−4 Amp.

Messrichtung	Konzentration	Strom	1	2	4	8	16	32	64	128	256
←	0·05	Potential	0·2855	0·3052	0·3242	0·3452	0·3694	—	—	—	—
→	„	„	—	0·3058	0·3263	0·3462	0·3670	—	—	—	—
←	0·1	„	0·2676	0·2867	0·3076	0·3260	0·3474	0·3694	—	—	—
→	„	„	—	0·2879	0·3079	0·3283	0·3492	0·3706	—	—	—
←	0·2	„	0·2468	0·2659	0·2861	0·3070	0·3260	0·3468	0·3697	—	—
→	„	„	—	0·2659	0·2867	0·3076	0·3269	0·3477	0·3688	—	—
←	0·4	„	—	0·2462	0·2676	0·2885	0·3079	0·3263	0·3462	0·3682	—
→	„	„	—	—	0·2641	0·2861	0·3067	0·3263	0·3471	0·3676	—
←	0·8	„	—	—	0·2438	0·2644	0·2873	0·3085	0·3283	0·3483	0·3700
→	„	„	—	—	—	0·2650	0·2867	0·3091	0·3286	0·3486	0·3706

Mittelwerte.

Konzentration	Strom	1	2	4	8	16	32	64	128	256
0·05	Potential	0·2855	0·3055	0·3252	0·3457	0·3682	—	—	—	—
„	„	179	200 182	197 174	205 185	225 199	— |	— |	— |	— —
0·1	„	0·2676	0·2873	0·3078	0·3272	0·3483	0·3700	—	—	—
„	„	208	197 214	205 214	194 199	211 218	217 227	— |	— |	— |
0·2	„	0·2468	0·2659	0·2864	0·3073	0·3265	0·3473	0·3693	—	—
„	„	|	191 197	205 205	209 200	192 192	208 210	220 226	— |	— |
0·4	„	—	0·2462	0·2660	0·2873	0·3073	0·3263	0·3467	0·3680	—
„	„	|	— |	198 222	213 226	200 203	190 175	204 182	213 195	— |
0·8	„	—	—	0·2438	0·2647	0·2870	0·3088	0·3285	0·3485	0·3703
„	„		—	—	209	223	218	197	200	218
		—	—	0·2456	0·2658	0·2868	0·3073	0·3267	0·3473	0·3691

$$E = 0{\cdot}0679 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2660$$

$E_{\text{ber.}}$	0·2456	0·2660	0·2865	0·3069	0·3273	0·3478	0·3682
ΔE	—	+ 2	— 3	— 4	+ 6	+ 5	— 9

Zur Übersicht sind diese Versuche graphisch dargestellt und die Mittel der Messungen eingezeichnet.

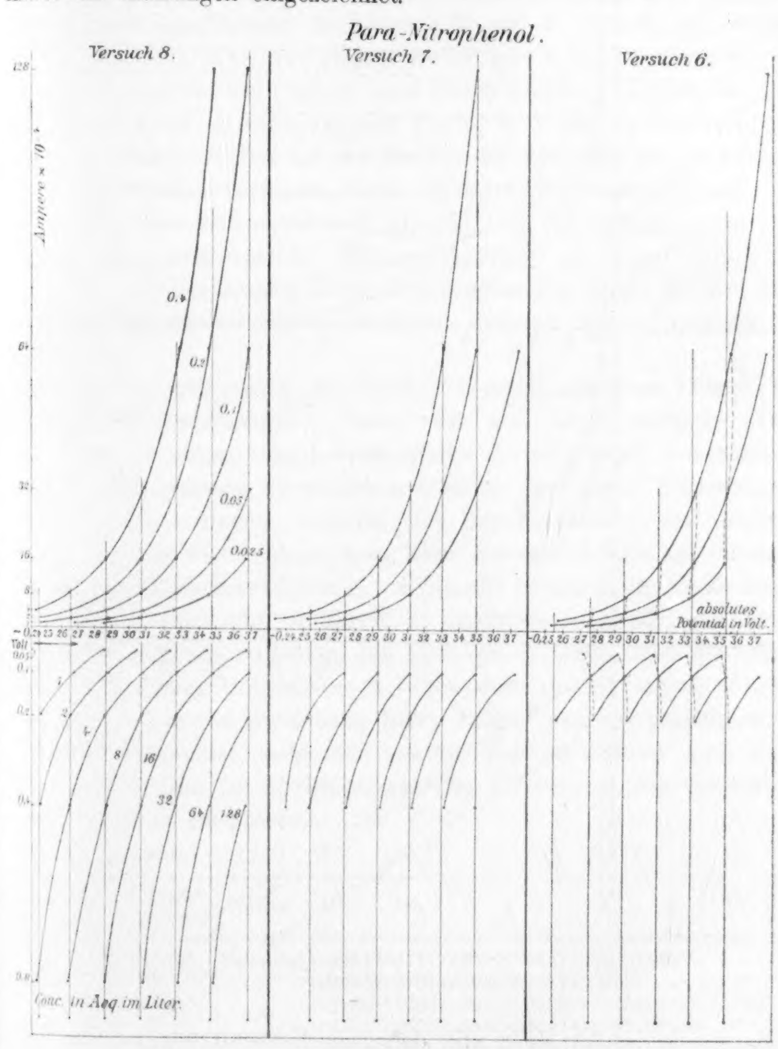


Fig. 1.

Zur Erläuterung dieser Figur haben wir folgendes zu sagen: die untere Hälfte stellt die Beobachtungen in dem Koordinatennetz Poten-

tial-Konzentration dar. Jede Kurve gehört einer und derselben Stromstärke zu, die beigeschrieben ist. In der obern Hälfte sind die Beobachtungen in dem Koordinatennetz Potential-Stromstärke wiedergegeben.

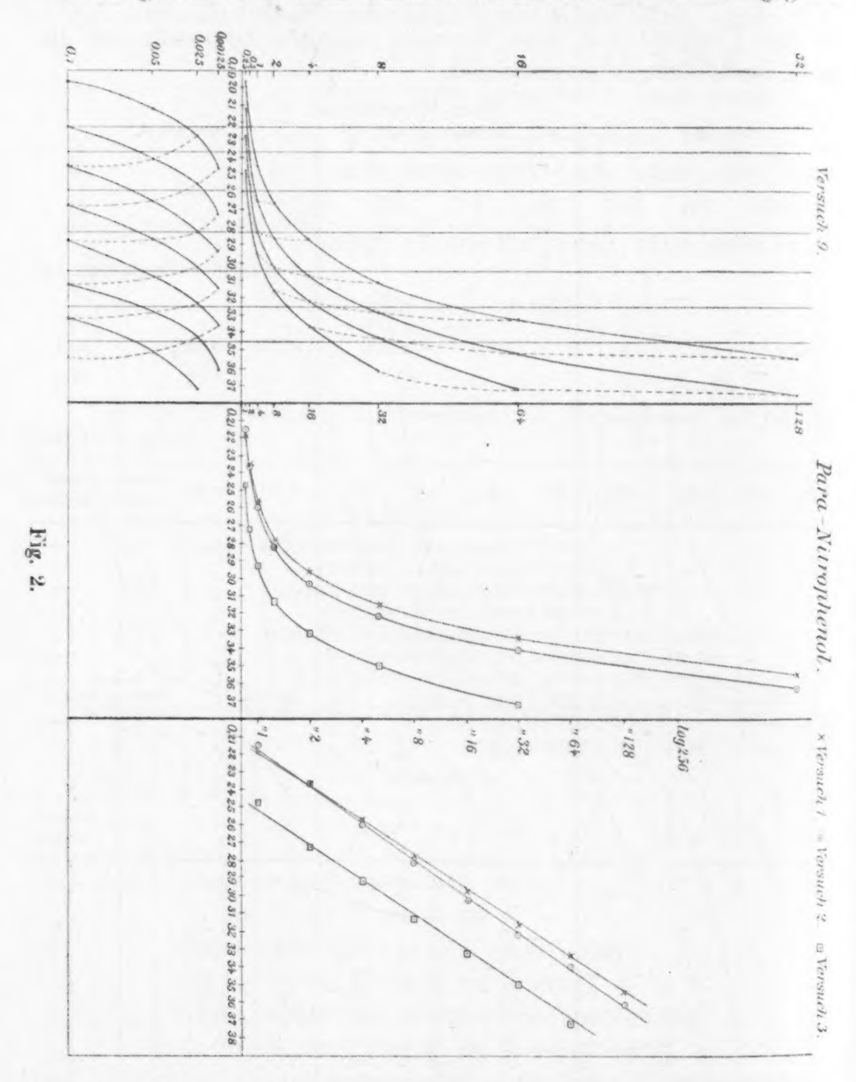


Fig. 2.

Jede Kurve gehört einer und derselben Konzentration an, die beigeschrieben ist. Setzen wir nun voraus, dass unsere Formel genau die Beobachtungen deckt, so müssen die vertikalen Linien, welche Potentialisohypsen sind, die Kurvenschar in Abständen scheiden, die Vielfache

von 2 sind. Es muss also, um Versuch 8 als Beispiel zu nehmen, ein und dieselbe Vertikale die Kurve für die Konzentration 0·2 bei 128 Milliampère, die für 0·1 bei 64 Milliampère, die für 0·05 bei 32 und die für 0·025 bei 16 Milliampère schneiden. Dieselbe Vertikale muss dann unten die Kurven für 16, 32, 64 und 128 Milliampère bei den Konzentrationen 0·05, 0·1, 0·2, 0·4 treffen. Man sieht, dass dies mit ausserordentlicher Annäherung in Versuch 7 und 8 erreicht ist. Sobald hingegen, wie man das später auf Figur 2 bei Versuch 9 sieht, Verarmungserscheinungen und Diffusionen hinzutreten, sind die Leitlinien (punktiert auf Figur 9) total abweichend von den Vertikalen. Das ist der Punkt, auf den wir im theoretischen Teil nachdrücklich verwiesen haben. Er lehrt, dass unsere Formel nicht eine verkleidete Diffusionsformel ist, und dass wir wirklich Reaktionsgeschwindigkeiten messen. Wie genau die Werte logarithmisch sind, sieht man aus den andern beiden Figuren der Fig. 2, die die drei ersten Versuche im System Strom | Potential und log. Strom | Potential darstellen.

Als wir schliesslich den letzten Versuch mit ganz kleinen Konzentrationen unternahmen, waren wir also nicht darüber zweifelhaft, dass in seinen Ergebnissen starke Abweichungen vorauszusehen waren. Die grössern Stromstärken mussten hier durch Verarmung getrübte Werte bedingen, während sich das Messbereich ins Gebiet der kleinen Ströme nicht dehnen liess, ohne Unregelmässigkeiten durch den Reststromeinfluss hervorzurufen. Wenn wir trotzdem die Versuchsdaten und ihre Ausrechnung anführen, so geschieht es gerade, um die Abweichung erkennen zu lassen, und auch um zu zeigen, dass die schliessliche Berechnung trotzdem noch, wenn auch minder scharf, auf einen logarithmischen Zusammenhang führt. Indem man das graphische Versuchsbild betrachtet, sieht man aus den Kurven schärfer noch als aus den Zahlen, dass die Abweichungen dem Sinne nach den vorstehenden Betrachtungen entsprechen.

Versuch 9.

Messrichtung	Konzentration	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
→	0·0125	Potential	0·2464	0·2711	0·2929	0·3141	0·3369	0·3605	—	—
←	„	„	0·2489	0·2751	0·2953	0·3171	0·3368	—	—	—
→	0·025	„	0·2266	0·2533	0·2810	0·2995	0·3215	0·3423	0·3720	—
←	„	„	0·2301	0·2603	0·2842	0·3047	0·3245	0·3455	—	—
→	0·05	„	0·2056	0·2355	0·2613	0·2840	0·3055	0·3265	0·3499	0·3780
←	„	„	0·2187	0·2474	0·2702	0·2910	0·3096	0·3313	0·3527	—
→	0·1	„	0·1950	0·2192	0·2406	0·2632	0·2844	0·3101	0·3304	0·3542
←	„	„	0·1970	0·2266	0·2504	0·2716	0·2909	0·3121	0·3324	0·3542

mmenfassung und Berechnung in derselben Art wie bei den frühern Versuchen gibt:

Mittelwerte.

Konzentration	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
0·0125	Potential	0·2477	0·2731	0·2941	0·3156	0·3368	0·3605	—	—
0·025	„	0·2284	0·2568	0·2826	0·3021	0·3230	0·3444	0·3720	—
0·05	„	0·2121	0·2410	0·2658	0·2875	0·3075	0·3289	0·3513	0·3780
0·1	„	0·1960	0·2229	0·2455	0·2674	0·2876	0·3111	0·3314	0·3542
Gesamtmittel		0·1960	0·2175	0·2380	0·2594	0·2827	0·3037	0·3247	0·3467
Intervall		215	205	214	233	210	210	220	

Berechnet aus den Gesamtmitteln:

$$E = 0{\cdot}0710 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2393$$

$E_{\text{ber.}}$	0·2180	0·2393	0·2607	0·2821	0·3034	0·3248	0·3462
ΔE	+ 5	+ 13	+ 13	— 6	— 3	+ 1	— 5

Wir stellen schliesslich die Resultate der Versuche in einer Tabelle zusammen, bei welchen das Potential nicht konstant gehalten wurde.

	Konzentration g-Äquiv. $.10^{-3}$/ccm	Berechnetes Intervall in Volt	Berechnete Funktion für E
1.	0·4	0·098	$0{\cdot}0643 \log \frac{I}{C} + 0{\cdot}2596$
2.	„	0·103	0·0672 „ + 0·2608
3.	0·1	0·100	0·0644 „ + 0·2538
6.	0·05—0·2	0·098	0·0647 „ + 0·2553
7.	0·1 —0·4	0·095	0·0628 „ + 0·2547
8.	0·05—0·8	0·123	0·0679 „ + 0·2660
9.	[0·0125—0·1	0·087	0·0710 „ + 0·2393]

Wir weisen darauf hin, dass die multiplikativen Konstanten hier nicht nur trotz aller Sorgfalt in sich, sondern in noch viel stärkerm Grade, von denen bei den Nitrobenzolmessungen verschieden und schliesslich erheblich grösser ausgefallen sind, als sich auf dem Boden des Gasgesetzes allein begründen lässt. Denn eine elektroosmotische Ableitung auf dieser Grundlage kann nicht über 0·0591 für diese Konstante bei Zimmertemperatur ergeben.

V. Reversible Depolarisatoren.

Unsere Messungen auf diesem Gebiet wurden geleitet durch ein Programm, das wir am Anfang unserer Arbeit aufgestellt hatten. Wir wollten eine Reaktion studieren, die aus zwei elektrochemisch gekoppelten Teilen bestand; der eine Teil sollte ein Momentanvorgang sein, der

andere messbar langsamen Verlauf haben, beide sollten in ihrem Verlaufe eindeutig und einstufig sein. Diese Bestimmungen sind von der Art, dass es nicht leicht ist, ein passendes Beispiel zu finden. Wir glaubten sehr zufrieden sein zu dürfen, das wir den reversiblen Umsatz zwischen Chinon und Jodwasserstoff:

$$C_6H_4O_2 + 2JH \rightleftarrows C_6H_6O_2 + J_2$$

auffanden. Die Reaktionsteilnehmer sind in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung, in der wir arbeiteten, alle befriedigend stabil, der Vorgang ist in zwei einfache und einstufige Teilreaktionen zerlegbar:

$$C_6H_4O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus E \rightleftarrows C_6H_6O_2$$

$$J_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus E \rightleftarrows 2JH.$$

Die Chinon-Hydrochinonelektrode, welche den einen Teilvorgang darstellt, polarisiert sich in solcher Art, dass wir sie in polarisiertem Zustand für eine Gaselektrode ansprechen, deren Wasserstoff, bezw. Sauerstoff reversibel, aber doch messbar langsam mit dem Chinon, bezw. Hydrochinon reagiert. Um dieses noch deutlicher auszudrücken, so ist unseres Erachtens die polarisierte Chinon-Hydrochinonelektrode eine Gaselektrode, deren Wasserstoff, bezw. Sauerstoff mit Chinon, bezw. Hydrochinon nicht geschwinder ins Gleichgewicht tritt, als Ester mit Wasser oder Alkohol mit Säure. Dieses Verhalten kann bei den hochmolekularen organisch chemischen Reaktionsteilnehmern nur natürlich scheinen. Es bildet den Gegensatz zu der gewöhnlichen reversiblen Metallionisation, von der wir als sicher annehmen, dass sie keine Geschwindigkeitskonstanten hat, die klein genug sind, um sich messen zu lassen.

Von der Jod-Jodwasserstoffelektrode erwarteten wir anderseits, dass sie sich bei der Polarisation verhalten würde, wie eine Gaselektrode, an welcher der Sauerstoff, bezw. Wasserstoff sich unbegrenzt rasch mit dem Jodwasserstoff, bezw. Jod ins Gleichgewicht setzte. Um dies noch deutlicher auszudrücken, erwarteten wir in der Jod-Jodwasserstoffelektrode eine Elektrode zu finden, an welcher die Vorgänge mit der Geschwindigkeit der Säurealkalineutralisation ablaufen, so dass alle Polarisation auf Konzentrationsänderungen beruhte. Wir hätten danach auch direkt die Chinon-Hydrochinonelektrode mit einer Kupfer- oder andern reversiblen Metallelektrode im polarisierten Zustand vergleichen können. Wir haben auch einige dahin zielende Versuche gemacht. Aber erstlich spielt bei den Metallelektroden die Erneuerung der Ober-

fläche beim Stromfluss eine Rolle. Dann wäre auch der Gegensatz bei der Metallelektrode gegenüber der Chinon-Hydrochinonelektrode kein ganz befriedigender in unserm Sinne gewesen. Die ganze Habersche Ableitung, die wir im theoretischen Teil dieser Mitteilung wiederholt haben, beruht auf der Vorstellung, dass Wasserstoff (oder ein damit im Gleichgewicht stehendes und mithin durch Wasserstoff ersetzbar zu denkendes Agens) an der Kathode entsteht und dort chemisch mit dem Depolarisator reagiert, und zwar je nach dessen Natur messbar langsam oder unmessbar rasch. Eine solche Vorstellung hat bei einer reversiblen Metallelektrode keinen rechten Spielraum. Man kann sich zwar auch bei der Kupferfällung aus Kupfervitriol vorstellen, dass zunächst Wasserstoff entsteht, der dann Kupfer fällt. Aber wir mögen diese Vorstellung nicht für plausibel anzusehen. Die Jod-Jodwasserstoffelektrode hingegen kann zwar geschrieben werden:

$$J_2 + 2\ominus \rightleftarrows 2J',$$

und erscheint somit den Metallelektroden völlig analog. Auf der andern Seite aber kann man sie auch ohne Zwang formulieren:

$$J_2 + 2H^{\cdot} + 2E\ominus \rightleftarrows 2JH$$

und damit passt sie in das von uns gewählte Schema.

Nun fanden wir in der Tat einerseits, dass die Jod-Jodwasserstoffelektrode sich zehnmal schwerer polarisiert als die Chinon-Hydrochinonelektrode, und ferner, dass sie sich von letzterer in dem Bereich der ganz schwachen Ströme, in dem es allein möglich erscheint, Überlagerung der Diffusionseinflüsse über die Reaktionsgeschwindigkeiten zu vermeiden, total verschieden bei der Polarisation verhält. Sie war allerdings bei diesen schwachen Strömen in der alkoholischen Lösung, die wir des Vergleichs wegen wählten, nicht ganz unpolarisierbar. Wir sind also nicht in der glücklichen Lage direkt zu zeigen, dass es bei der Chinon-Hydrochinonelektrode ein Bereich der Ströme gibt, in welchem sie sich nach unserer Formel polarisiert, während die äquipotentielle Jod-Jodwasserstoffelektrode sich dort gar nicht polarisiert. Aber wir bringen diesen Beweis indirekt. Wir zeigen nämlich, wie stark das Potential einer ruhenden Chinon-Hydrochinonelektrode durch Konzentrationsänderungen verschoben wird. Wir zeigen weiter, wieweit das Jod-Jodwasserstoffpotential durch Konzentrationsänderungen verschoben wird. Wir beweisen dabei, dass diese Änderung beim Jod-Jodwasserstoff ausserordentlich viel grösser ist, und tun dar, dass wenn sie bei beiden Elektroden verhältnismässig gleich gross, und zwar so gross wie beim Chinon-Hydrochinon wäre, die Konzentrationspolarisationen der

Jod-Jodwasserstoffelektrode in dem für uns wichtigen Bereich in der Tat ganz klein bleiben würden. Die Schlüssigkeit der ganzen Vergleichung würde durch eine Bestimmung der Diffusionskonstanten gewonnen haben. Die haben wir nicht ausgeführt. Wohl aber ergibt sich an der Hand unserer Beobachtungen, dass Chinon und Hydrochinon in alkoholisch wässeriger Schwefelsäure eine tausendmal kleinere Diffusionskonstante besitzen müssten als sie Mannit, Rohrzucker, Chloralhydrat und andere langsam diffundierende Stoffe in Wasser haben, wenn das, was wir gemessen haben, Konzentrationspolarisationen sein sollten, während umgekehrt die Voraussetzung, dass Chinon und Hydrochinon eine ähnliche Diffusionskonstante wie die genannten andern Stoffe besitzen, zu dem Schluss führt, dass an unsern Polarisationen die Konzentrationspolarisation nur einen ganz zurücktretenden Anteil hat. Nur in einem Punkte hat uns die Jod-Jodwasserstoffelektrode eine störende Besonderheit gezeigt. Wir schlossen nämlich, dass die schwerer polarisierbare Elektrode auch die sicherere Einstellung des Ruhepotentials zeigen würde. Denn wenn bei einer Elektrode die Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt ist, so wird das ergochemische Gleichgewicht im unpolarisierten Zustande nur zögernd sich herausbilden. Wir dachten deshalb, das Ruhepotential der Chinon-Hydrochinonelektrode zweckmässig erstlich direkt und zweitens indirekt bestimmen zu sollen. Diese zweite Bestimmung bildete die Kontrolle der ersten. Wir erreichten sie so, dass wir das chemische Gleichgewicht von Chinon, Hydrochinon, Jod und Jodwasserstoff feststellten und nun das Potential der zwei Gleichgewichtsteilnehmer Jod und Jodwasserstoff in der gefundenen Gleichgewichtskonzentration bestimmten. Nach dem zweiten Hauptsatz ist dies zugleich das Potential der beiden andern Gleichgewichtsteilnehmer Chinon und Hydrochinon. An diesen Teil der Versuche traten wir mit jenem Vergnügen heran, das die starke Aussicht gewährt, Theorie und Experiment bei sorgsamem Vorgehen in genauester Übereinstimmung zu finden. Es erwies sich indessen, dass eine Übereinstimmung nur bis auf 0·01 Volt zu erreichen war, weil der Jod-Jodwasserstoffelektrode eigentümlicherweise die erwartete exakte Einstellung im unpolarisierten Zustande nicht vollständig zukam, und sie nach der Seite des Wasserstoffpotentials hin um 0·01 Volt auswich.

Wir schildern zunächst diese Versuche.

VI. Das Gleichgewicht Chinon, Hydrochinon, Jod, Jodwasserstoff.

Wir mischten je 50 ccm einer Chinhydronlösung vom Gehalte 0·2 Äquivalent (0·1 Mole) im Liter mit 50 ccm einer Jod-Jodwasserstofflösung, die 0·2 Äquivalente Jod und wechselnde Mengen Jodwasserstoff

im Liter enthielt. Solange die angewandte Menge des Jodwasserstoffs nicht der Gleichgewichtskonzentration entspricht, wächst die Menge des Jods, bezw. fällt sie. Das Gleichgewicht stellt sich rasch ein; so rasch, dass man auch bei raschester Titration mit Thiosulfat weit mehr Jod findet als vor der Zuführung des ersten Tropfens Thiosulfat vorhanden war. Anderseits ist die zugrunde liegende Umsetzung:

$$C_6H_4O_2 + 2JH \rightleftarrows C_6H_6O_2 + J_2$$

keine Momentanreaktion, denn man findet bei der Titration mit Thiosulfat im Rahmen der üblichen Versuchszeit nicht die ganze Jodmenge, die man erhalten müsste, wenn während der Titration der Umsatz von links nach rechts bis zum Verschwinden allen Chinons rapide fortliefe. Nebenreaktionen von merklichem Umfange sind nicht wahrnehmbar. Verdünnung des Gemisches mit Wasser verlangsamt, Zusatz von Säure beschleunigt wieder die Gleichgewichtseinstellung, wie man aus der längern, bezw. kürzern Zeitdauer erkennt, die beim Titrieren vor dem erneuten Auftreten der Jodfärbung vorgeht. Zur Feststellung der Lage des Gleichgewichts ist die Titration aus diesem Grunde und ebenso in Hinsicht auf die mögliche Änderung der Gleichgewichtskonstante durch die Zuführung der wässerigen Titrierflüssigkeit zu der Lösung ausgeschlossen.

Diese Beobachtungen waren uns aber darum sehr wichtig, weil sie lehrten, dass wirklich der eine von den beiden elektrochemisch gekoppelten Teilvorgängen (siehe Seite 295) messbar langsam auch im homogenen System fortschreitet. Dies kann nur die reversible Oxydation (bezw. Reduktion) des Chinon-Hydrochinons sein, denn vom reversiblen Übergang des Jods in Jodionen wissen wir das Gegenteil, da wie bekannt chlorhaltige Salzsäure und bromhaltige Bromwasserstoffsäure momentan mit Jod-Jodwasserstoff Gleichgewichte liefern. Auch wissen wir, dass schweflige Säure mit Jod momentan Jodwasserstoff gibt. Das Chinon-Hydrochinon verhält sich also zum Jod-Jodwasserstoff ähnlich wie Hydroperoxyd, das auch langsam darauf wirkt. Dies ist auch ganz erklärlich, denn Chinon und Hydrochinon sind konstitutiv verschieden. Das erstere enthält den Chinonring, das zweite den Benzolring. Daran liegt ein grosser Unterschied der Wasserstoffaufnahme durch das Jod und durch Chinon, oder wenn man will ein Unterschied des Überganges der Jodwasserstoffsäure in Jod und Wasserstoffionen gegenüber dem Übergang des Hydrochinons in Chinon und Wasserstoffionen, die wir beide zuvor in formelmässige Analogie gebracht haben. Wir können das durch einen Vergleich mit der elektrolytischen Abspaltung der Wasserstoffionen bei der Auflösung von Säuren in Wasser illustrieren.

Die Essigsäure, Salzsäure und die zahlreichen andern gewöhnlichen Säuren dissoziieren momentan, die Pseudosäuren von Hantzsch[1]) aber brauchen dazu Zeit, weil analog wie beim Hydrochinonübergang in Chinon- und Wasserstoffionen dabei eine Molekularumlagerung nötig ist.

Wir bestimmten das Gleichgewicht, da Titration nicht anging, optisch, bezw. photographisch. Wir nahmen vier identische Glaströge mit planparallelen Wänden. In 1 füllten wir die Chinhydronlösung, in 2 die Jod-Jodwasserstofflösung, in 3 und in 4 füllten wir ein zuvor bereitetes Gemisch derselben Flüssigkeiten, die einzeln in 1 und 2 waren. Bei Durchlichtung des Systems von einer Breitseite her werden die Hälften 1, 2 und 3, 4 genau gleich hell sein, wenn kein Umsatz stattgefunden hat. In jedem andern Falle wird 3, 4 entweder heller sein (wenn der Umsatz von rechts nach links in der Reaktionsgleichung stattfand) oder dunkler (wenn er von links nach rechts stattfand).

Zur Belichtung diente das parallel gemachte Lichtbündel einer Azetylenflamme, das im Dunkelzimmer (mittels schwarzer Blenden) auf die Breitseite des Trogkomplexes senkrecht gerichtet wurde. Die geringe Unsicherheit, welche bei Beobachtung mit dem Auge blieb, wurde durch Ersatz des Auges durch die photographische Platte beseitigt. Wir exponierten $^1/_2$ bis 1 Stunde.

Die verwendete Chinhydronlösung wurde bereitet, indem eine entsprechende Menge Chinhydron abgewogen, in $95^0/_0$igem Alkohol warm gelöst, abgekühlt und mit Säure versetzt wurde. Die Säure war wässerige Schwefelsäure vom Gehalt 3·936 Äqu./Liter ($19{\cdot}3^0/_0$). Von ihr wurde so viel zu der Chinhydronlösung gefügt, dass nach dem Auffüllen mit Alkohol auf ein Liter eine, wie folgt, bestimmte Flüssigkeit resultierte: Es war die resultierende Flüssigkeit dieselbe, die wir durch Auflösen der gleichen Menge Chinhydron in einem Liter alkoholisch-wässeriger Schwefelsäure direkt erhalten hätten, wenn wir diese Säure durch Verdünnen von 200 ccm wässeriger Schwefelsäure vom Gehalte 3·936 Äquivalent/Liter mittels $95^0/_0$igem Alkohol zu ein Liter zuvor bereitet hätten.

2	4
1	3

Die verwandte Jod-Jodwasserstofflösung enthielt dieselbe Menge H_2SO_4 und H_2O wie die Chinhydronlösung, ferner die jeweils angegebenen Mengen an reinem, besonders auch von Cyan freiem, über Jodkalium sublimiertem Jod und an reiner, durch Destillation von Phosphorver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899).

bindungen sorgfältig befreiter, selbstbereiteter Jodwasserstoffsäure. Die Haltbarkeit der alkoholisch sauren Chinhydronlösungen ist nicht unbegrenzt. Sie färben sich mit der Zeit dunkler[1]). In unsern verdünnten Lösungen verlaufen die Veränderungen äusserst langsam, trüben deshalb unsere Beobachtungen nicht. Immerhin dienten fast stets frisch bereitete, selten ein bis zwei Tage alte Lösungen. Beiläufig verweisen wir darauf, dass die Chinon-Hydrochinonelektrode (siehe später) sich tagelang konstant ergab, so dass Störungen durch Nebenreaktion von dieser Seite ausser Betracht fallen. Bei alkoholischen Jodlösungen wurde sorgfältig vermieden, sie zu verwenden, wenn sie beim Stehen etwa den Titer gegen den Anfangswert verändert zeigten. Wir bereiteten je nach einigen Tagen eine Vorratslösung und stellten mit ihr die Versuchslösungen stets frisch daraus her. Sämtliche verwendete Lösungen wurden mit Kohlensäure stets entlüftet.

Die vorstehend beschriebene Chinhydronlösung kam in Anwendung mit 0·2 Äqu./Liter Chinhydron, die Jod-Jodwasserstofflösung mit 0·2 Äqu./Liter Jod und x Äqu./Liter Jodwasserstoff. Die Mischung beider aus gleichen Teilen enthält mithin, wenn sie dem Gleichgewicht entspricht, 0·1 Äqu./Liter Chinhydron, 0·1 Äqu./Liter Jod, $\frac{x}{2}$ Äqu./Liter Jodwasserstoff.

Es wurde stets einerseits das chemische Gleichgewicht in beschriebener Art, anderseits das elektrische bestimmt, indem eine Chinhydronlösung mit 0·1 Äqu./Liter und eine Jod-Jodwasserstofflösung von 0·1 Äqu./Liter Jod und $\frac{x}{2}$ Äqu./Liter Jodwasserstoff mittels unangreifbarer Elektroden zur Kette vereinigt und die E. K. mit der Kompensationsmethode gemessen wurde. Jede dieser Elektroden wurde auch gesondert gegen Wasserstoff gemessen. Die Wasserstoffelektrode war gebildet aus Wasserstoff unter Atmosphärendruck, platiniertem Platin und wässeriger Schwefelsäure, deren Leitfähigkeit übereinstimmte mit der Leitfähigkeit der alkoholisch-wässerigen Schwefelsäure, in der Chinhydron und Jod-Jodwasserstoff gelöst waren. Von diesen letztern elektrischen Messungen wird später näher die Rede sein.

(Die Potentialwerte für I sind nicht direkt vergleichbar mit denen unter II. Zu den elektrischen Messungen bei I dienten nämlich Lösungen derselben Konzentration (x), die in den Glaströgen 1 und 2 herrschte. Zu den Messungen bei II hingegen Lösungen, die zuvor auf

[1]) Über diese langsamen Veränderungen siehe Beilstein, Handbuch der organ. Chemie (3. Aufl.) Bd. III, S. 328. — Ciamician, Gazz. chim. italiana **16**, 111. — Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 967.

die Hälfte $\left(\frac{x}{2}\right)$ verdünnt waren. Das letztere ist, wie man sofort sieht, das Richtige, denn beim Vermischen verdünnen sich ja beide Lösungen auf die Hälfte. Dass diese gleichmässige Verdünnung auf die Hälfte einen erheblichen Unterschied bedingt liegt daran, dass die Jod-Jodwasserstoffelektrode ihr Potential beim Verdünnen ändert, die Chinhydronelektrode aber nicht. Dies wird später bewiesen.)

Lösung	Gehalt an $JH = x$ x	Gemischte Lösung ist	Somit ist Jod	E. M. K. der Ketten		
				Chinhydron / Wasserstoff	Jod, HJ / Wasserstoff	Jod, HJ / Chinhydron
I. a.	0·0593	viel heller	verschwunden	0·7420	0·7817	+ 0·0397
I. b.	0·0709	erheblich heller	„	0·7420	0·7482	+ 0·0062
I. c.	0·0826	erhebl. dunkler	entstanden	0·7420	0·7080	— 0·0340
II. a'.	0·0701	viel heller	verschwunden	0·7450	0·7605	+ 0·0155
II. b'	0·0759	erheblich heller	„	0 7450	0·7450	0
II. c'.	0·0818	Spur dunkler	entstanden	0·7450	0·7316	— 0·0134
II. d'.	0·0876	viel dunkler	„	0·7450	0·7102	— 0·0348

Das chemische Gleichgewicht liegt zwischen b' und c', das elektrische liegt bei b', der photographische und optische Vergleich wurde bei b', c', d', nachdem er erstmalig mit frischen Lösungen stattgefunden hatte, am nächsten Tage und nochmals nach drei Tagen wiederholt, stets mit gleichem Resultat. Der Versuch c' wurde ferner mit frischen Lösungen wiederholt; auch hier war kein Unterschied. Wir erwogen, dass die Gläschen bei der photographischen Methode nicht dieselbe Temperatur wie unsere Elektroden bei der Messung haben. Dort herrschten 15, hier 25°. Wir bestimmten deshalb sowohl die Kräfte wie die Temperaturkoeffizienten der Systeme Chinhydron | Wasserstoff und Jod-Jodwasserstoff | Wasserstoff. Wir bringen das Material später und bemerken nur, dass die Temperaturkoeffizienten nahezu gleich im Zahlenwert und identisch im Vorzeichen sind. Indem wir für die Chinhydron- und die Jod-Jodwasserstoffelektrode die Werte setzen, die sich aus zahlreichen andern Messungen (S. 306) und aus den angeführten ableiten, finden wir schliesslich, dass chemisches Gleichgewicht herrscht dicht bei dem System:

Konzentration:	Jod 0·1 Jodwasserstoff 0·0409	Chinhydron 0·1 Äquiv. / Liter
Potential bei 25°:	Volt 0·7324 ± 0·0005	0·7435 ± 0·0005

Vergleichsmass ist Wasserstoff in einer wässerigen Schwefelsäure, deren Leitfähigkeit mit der Leitfähigkeit der alkoholischen Schwefelsäure übereinstimmte, die wir hier als Träger des Jods, Jodwasserstoffs und Chinhydrons benutzten.

Es liegt also offenbar irgend eine kleine Einstellungsschwierigkeit

bei einer der beiden Elektroden vor[1]. Um zu ermitteln, bei welcher diese Störung bestand, massen wir folgende Potentiale:

Temp.	E. M. K. Platiniertes Platin	Blank Platin	Gold	Iridium	Mittel ohne Gold	Gold weicht ab	$\frac{\Delta E}{\Delta T}$
I. Jod—Jodwasserstofflösung (Jod 0·1 Äquiv. / Liter, *HJ* 0·0409 Äquiv. / Liter).							
25°	0·7326	0·7321	0·7407	0·7326	0·7324	+ 0·0083	−0·00063
15°	0·7387	0·7387	0·7427	0·7387	0·7387	+ 0·0040	
II. Chinhydronlösung (0·1 Äquiv. / Liter Chinhydron).							
25°	0·7433	0·7426	0·7426	0·7430	0·7429	—	−0·00072
15°	0·7503	0·7498	0·7500	0·7503	0·7501	—	
III. Mischlösung (0·1 Äquiv. / Liter Chinhydron + 0·1 Äquiv. / Liter Jod + 0·0409 Äquiv. / Liter *HJ*).							
25°	0·7423	0·7423	0·7458	0·7418	0·7421	+ 0·0037	−0·00067
15°	0·7488	0·7488	0·7508	0·7488	0·7488	+ 0·0020	

Gold als Elektrode in jodhaltiger Lösung wird braun und fällt damit aus der Reihe der unangreifbaren Elektroden heraus. Die andern Daten lehren:

Fügt man zu einer Chinhydronlösung von 0·1 Äqu./Liter Chinhydron, die nach chemischer Feststellung damit im Gleichgewicht stehenden Mengen 0·1 Äqu./Liter Jod und 0·0409 Äqu./Liter *HJ*, so ändert sich das Potential der Lösung an den verschiedenen unangreifbaren Elektroden bei 25° wie bei 15° nur um einen ganz kleinen Betrag, nämlich um 0·0003 bis 0·0015 Volt, um den die Elektrode unedler (wasserstoffähnlicher) wird. Untersucht man aber die nach chemischer Feststellung im Gleichgewicht mit Chinhydron befindlichen Konzentrationen an Jod und Jodwasserstoff für sich, so findet man, dass ihnen allgemein ein Potential zugehört, das 0·01 Volt unedler (wasserstoffähnlicher) ist.

Man hat also die Wahl sich vorzustellen, dass die Jod-Jodwasserstofflösung um 0·01 Volt zu unedel (wasserstoffähnlich) sich einstellt, oder dass die Chinhydronelektrode um denselben Betrag zu edel einsteht. Die Tatsache, dass die gemischte Lösung fast genau das Potential der Chinhydronlösung zeigt, wird im einen Falle dahin zu verstehen sein, dass die Einstellungsstörung der Jod-Jodwasserstoffelektrode in der

[1] Später ist uns die Vermutung gekommen, dass die Jod-Jodwasserstoffelektrode, welche ja stark Licht absorbiert und auch unsere photographisch studierten Mischlösungen durch die Lichtabsorption verschoben sein könnten. Geprüft haben wir das aber nicht mehr. Ob also im Dunkeln die Potentiale und Gleichgewichte genau stimmen würden, können wir nicht sagen.

Gegenwart des Chinhydrons unmerklich klein wird, im andern Falle aber so zu deuten sein, dass die Chinhydronelektrode ihre Abweichung auch dann bewahrt, wenn Jod-Jodwasserstofflösung hinzugefügt wird. Diese zweite Möglichkeit ist die unwahrscheinliche. Eine Störung zufolge mangelhafter Einstellung des Potentials der Elektrode, also ein Ungleichgewicht zwischen der Gasbeladung der Elektrode und dem Depolarisator muss schwinden, wenn ein anderer Depolarisator hinzugefügt wird, der mit dem ersten im chemischen Gleichgewicht steht und sich mit der Gasbeladung der Elektrode ungestört ins Gleichgewicht setzt. Hat von diesen beiden im chemischen Gleichgewicht miteinander stehenden Depolarisatoren nur einer das Vermögen, an der Elektrode ein ungestörtes ergochemisches Gleichgewicht hervorzurufen, so muss die Mischlösung das Potential zeigen, das dieser Depolarisator bei gleicher Konzentration allein bedingt. Das entscheidet den Fall zugunsten der Chinhydronelektrode, als der korrekt einstehenden. Bestätigend wirkt die Tatsache, dass die polarisierte, namentlich die kathodisch polarisierte, Jodelektrode bei Stromunterbrechung entschieden unsicherer auf ihren Ruhewert zurückfällt als die entsprechend polarisierte Chinhydronelektrode, obwohl die Chinhydronelektrode polarisierbarer ist[1]). Denn der gleiche Strom verschiebt bei der Chinhydronelektrode das Potential zehnmal stärker als bei der Jod-Jodwasserstoffelektrode.

Wir haben diese Versuche für sich allein nicht für zureichend erachtet und sie durch Feststellungen über die Ketten:

H_2—Chinhydron,

H_2—Jod-Jodwasserstoff

ergänzt, die hier in aller Kürze mitgeteilt werden. Wir massen entweder gegen die Wasserstoffelektrode, welche in 0·34%iger wässeriger Schwefelsäure (0·0693 Äqu./Liter) sich befand, also in einer Schwefelsäure, welche in ihrem Leitvermögen von 0·0162 reziproken Ohm mit dem Leitvermögen der alkoholisch-wässerigen, früher beschriebenen H_2SO_4 übereinstimmte, die als Lösungsmittel der untersuchten Depolarisatoren diente. Einige Messreihen wurden gegen die Dezinormalelektrode ausgeführt, deren Stellung gegen die Wasserstoffelektrode in 16 gesonderten Versuchen im Mittel zu 0·4340 Volt gefunden wurde. Die Abweichung von diesem Mittel war bei den Einzelversuchen:

Anzahl der Versuche	Betrag der Abweichung
1	+ 0·0027 Volt
1	+ 0·0018

[1]) Danneel, Diese Zeitschr. 33, 415 (1900) hat eigentümliche Störungen an Wasserstoff in Jodwasserstoff beobachtet, auf die wir verweisen.

Anzahl der Versuche	Betrag der Abweichung
1	+ 0·0013
5	+ 0·0008
1	+ 0·0005
3	± 0·0000
1	— 0·0008
1	— 0·0020
1	— 0·0027
1	— 0·0040

Die Werte sind bei 25° gemessen. Schwankungen bis ± 0·0005 Volt können durch Luftdruckänderungen bedingt sein. Zwei Messungen bei 0° ergaben:

1. 0·4265 2. 0·4260 Mittel 0·4263 Volt.

Daraus folgt beiläufig für die Kette:

H_2 | 0·34 % Schwefelsäure | Kalomel in $^1/_{10}$-norm. KCl | Hg

der Temperaturkoeffizient + 0·00031. Dieser Temperaturkoeffizient führt genau auf den Wert der Wärmetönung, welchen die bezüglichen Messungen von Nernst und Thomsen lehren[1]). Nach Helmholtz ist:

$$\frac{E_1 - T\frac{dE}{dT}}{nF} = Q,$$ also nach unsern Beobachtungen $Q = 66$ Kilojoule.

Die kalorimetrischen Daten geben:

$2Hg$ + Cl_2-Gas = Hg_2Cl_2 + 262 Kilojoule nach Nernst,
H_2-Gas + Cl_2-Gas = $2HCl$ + 328 „ „ Thomsen,

H_2-Gas + Hg_2Cl_2 = $2HCl$ + Hg_2 + 66 Kilojoule.

Die Übereinstimmung ist überaus scharf.

Messungen an der ruhenden Chinon-Hydrochinonelektrode, bezw. an der Kette: Wasserstoff | Chinon-Hydrochinon.

a. Konstanz.

Die Chinhydronelektrode wurde zuerst auf ihre Konstanz geprüft. Als Elektrodenmaterial diente meist, doch nicht ausschliesslich, platiniertes Platin. Es ergab sich, dass Verschiedenheiten um mehrere Millivolt zwischen Chinhydronlösungen vorkommen, die nach derselben Art und Weise möglichst gleichartig bereitet sind. Dagegen sind die einzelnen Lösungen im Potential stabil und fallen nach Polarisationen auf den Anfangswert in den Grenzen von einem Millivolt zurück. Wir führen zum Beweis der Haltbarkeit der Chinhydronlösungen an:

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.) 1899, S 263 u. 272. — Nernst, Diese Zeitschr. 2, 24 (1888). — Thomsen, Thermochem. Untersuchungen Bd. II, S. 20 (1883).

E. K. gegen Wasserstoff in dem beschriebenen Elektrolyten:

1. Frisch bereitet	nach einem Tag	nach zwei Tagen	nach sechs Tagen
0·7450	0·7450	0·7458	0·7360

2. Frisch bereitet	nach achtzehn Tagen
0·7417	0·7397

Mit Ausnahme dor auffälligen Abweichung, die im ersten Versuch am siebenten Tage beobachtet wurde, ist die Konstanz recht gut.

β. Einfluss von Konzentrationsänderungen bei konstantem Konzentrationsverhältnis.

Die Messung bei verschiedenen Konzentrationen muss der Theorie nach dasselbe Potential geben. Nach van't Hoff gilt nämlich[1]) für die Reaktion:

$$C_6H_4O_2 + 2H \rightleftarrows C_6H_6O_2 + 2E\,(\oplus),$$

wenn, wie in unserm Falle die Azidität konstant ist:

$$E = \frac{RT}{2F}\left[\ln Kg - \ln \frac{C_{C_6H_4O_2}}{C_{C_6H_6O_2}}\right].$$

Chinhydron ist ein Kondensationsprodukt aus Chinon und Hydrochinon, welches in unsern verdünnten alkoholisch-sauren Lösungen sehr weitgehend, aber nicht ganz in seine Komponenten gespalten ist. Betrachten wir das Chinhydron selbst als indifferent und nur die Spaltstücke Chinon und Hydrochinon als wirksame Oxydations-, bezw. Reduktionsmittel, so ist sofort klar, dass der zweite Logarithmus in der Klammer stets Null ist, gleichviel, ob man mehr oder weniger Chinhydron anwendet, da stets gleiche Konzentration an dem Spaltstück Chinon, wie am Spaltstück Hydrochinon bestehen muss. Betrachten wir die Chinhydronbildung aus Chinon und Hydrochinon als umkehrbar, was mit unsern Messungen in Einklang ist und aus bekannten chemischen Tatsachen gefolgert werden darf (1. Heisses Benzol spaltet Chinhydron in Chinon und Hydrochinon[2]). 2. Aus der Chinhydronlösung kann man Chinon mit Wasserdampf abblasen. 3. Unsere schwach gefärbten Chinon- und farblosen Hydrochinonlösungen nehmen die tiefere Färbung beim Vermischen an, was partielle Chinhydronbildung lehrt.), so gilt nach dem Massenwirkungsgesetz, indem wir C_a die Konzentration des Chinons, C_b die die Hydrochinons, C_{ab} die des Chinhydrons nennen: $C_a . C_b = KC_{ab}$,

[1]) Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 544 (1898).

[2]) Siehe Victor Meyer und Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie II, 444.

so dass wir in der eben angeführten Gleichung nach van't Hoff die Werte:

$$C_a = K\frac{C_{ab}}{C_b} \text{ und } C_b = K\frac{C_{ab}}{C_a}$$

einzusetzen haben. Wir erhalten dann für das zweite Glied:

$$\ln\frac{K.C_{ab}}{C_b}\cdot\frac{C_a}{K.C_{ab}} = \ln\frac{C_a}{C_b} = \ln\frac{C_{C_6H_4O_2}}{C_{C_6H_6O_2}}.$$

Auf der andern Seite können wir für die Chinhydronelektrode zwei Bedingungsgleichungen ansetzen:

1. Chinhydron $+ 2H^{\cdot} + 2E(-) \rightleftarrows$ 2 Hydrochinon,

2. „ $+ 2E(+) \rightleftarrows$ 2 Chinon $+ 2H^{\cdot}$,

$$E = \frac{RT}{2F}\ln K_a - \frac{RT}{2F}\ln\frac{C_{\text{Chinhydron}}}{C^2_{\text{Hydrochinon}}},$$

$$E = \frac{RT}{2F}\ln K_b - \frac{RT}{2F}\ln\frac{C^2_{\text{Chinon}}}{C_{\text{Chinhydron}}}.$$

Indem wir die Gleichungen für die reversible Chinhydronspaltung einführen, nehmen die subtraktiven logarithmischen Glieder in den beiden letzten Ausdrücken, wie sofort zu ersehen, den Wert Null an, und es folgt:

$$E = \frac{RT}{2F}\ln K_a = \frac{RT}{2F}\ln K_b.$$

Es ergibt sich also auch bei dieser Art Ableitung, dass die Chinhydronelektrode nicht von der Chinhydronkonzentration abhängt.

Dies bestätigen folgende Versuche, von denen die beiden ersten je eine, die beiden letzten mehrere verschiedene Konzentrationen betreffen.

Chinhydronkonzentration 0·1 Mole/Liter.

H_2 gegen Dezin.-Elektrode	H_2-Chinhydron			
0·4313	0·7433	Lösung frisch bereitet	25°	Elektrode: platiniertes Platin
0·4300	0·7433	„ „ „	„	
0·4348	0·7410	„ „ „	„	
0·4348	0·7415	„ „ „	„	
0·4348	0·7450	„ „ „	„	
Mittel:	0·7428 ± 0·0007			

Mittlerer Fehler der Einzelwerte: ± 0·0016

Chinhydronkonzentration 0·05 Mole/Liter.

H_2 gegen Dezin.-Elektrode	H_2-Chinhydron			
0·4348	0·7450	Lösung einen Tag alt	25°	Elektrode: platiniertes Platin
0·4340	0·7458	„ zwei Tage alt	„	
0·4358	0·7429	„ frisch bereitet	„	
0·4320	0·7428	„ „ „	„	
Mittel:	0·7441 ± 0·0008			

Mittlerer Fehler der Einzelmessung: ± 0·0015
Gesamtmittel beider Reihen: 0·7435 ± 0·0005

Versuche mit Konzentrationsänderung.

a. Elektrode: Platiniertes Platin; Lösung frisch bereitet. Temperatur = 25°. H_2 gegen Dezin.-Elektrode: 0·4348; gemessen wurde gegen die Wasserstoffelektrode.

Chinhydron Mole/Liter	E. K. gegen H_2	
0·1	0·7450	Konzentrationsverminderung durch Zusatz von reinem Lösungsmittel
0·05	0·7450	
0·025	0·7455	
	Mittel: 0·7452	

b. Elektrode: Platiniertes Platin; Lösung frisch bereitet. Temperatur = 25°. Gemessen gegen die Dezinorm.-Elektrode, deren Wert bei a. gegeben ist, und umgerechnet auf die obige Wasserstoffelektrode.

Chinhydron Mole/Liter	E. K. gegen H_2
0·0031	0·7405
0·0062	0·7415
0·0125	0·7420
0·025	0·7425
0·05	0·7425
	Mittel: 0·7418

γ. Temperaturkoeffizient und Wärmetönung der Chinhydron-Wasserstoffkette.

Wir setzen zuerst die schon Seite 302 mitgeteilten Messungen noch einmal hierher.

Verschiedene Elektroden und Temperaturen.

Frisch bereitete Chinhydronlösung: 0·05 Mole/Liter.

Metall	platin. *Pt*	Blank-*Pt*	Gold	Iridium	Mittel
25°	0·7433	0·7426	0·7426	0·7430	0·7429
15°	0·7503	0·7498	0·7500	0·7503	0·7501

Demnach ist der Temperaturkoeffizient:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0{\cdot}00072.$$

Erneute Bestimmung desselben ergab: Elektrode: Platin platiniert, H_2 gegen Dezinorm.-Elektrode: 0·4340. Frisch bereitete Chinhydronlösung 0·05 Mole/Liter.

25°	0·7450
0°	0·7621

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0{\cdot}00068.$$

Mittelwert beider Bestimmungen:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0{\cdot}00070.$$

Nach Helmholtz ergibt sich daraus für die Reduktion des Chinons durch Wasserstoff:

$$\frac{E - T\dfrac{dE}{dT}}{nF} = Q, \quad Q = +183 \text{ Kilojoule.}$$

Von Berthelot[1]) sind die Verbrennungswärmen des Hydrochinons und Chinons, die Bildungswärme des Chinhydrons und die Lösungswärmen von Chinon und Hydrochinon in Wasser ermittelt worden. Diese Lösungswärmen betragen — 16·7 Kilojoule für Chinon und — 17·5 Kilojoule für Hydrochinon, die Bildungswärme des Chinhydrons ist so klein, dass sie vernachlässigt werden kann. Sie beträgt nur 2·3 Kilojoule. Die Lösungswärmen in Alkohol sind unbekannt. Nehmen wir an, dass sie auch in diesem Medium annähernd gleich gross und von gleichen Vorzeichen sind, so können wir die Reduktionswärme des festen Hydrochinons zum festen Chinon, welche sich aus Berthelots angezogenen Messungen berechnet[2]) zu:

$$\text{Chinon} + H_2 = \text{Hydrochinon} + 176{\cdot}4 \text{ Kilojoule}$$

für die Wärmetönung unsers elektrochemischen Umsatzes setzen. Die Übereinstimmung mit der elektrochemischen Messung ist dann sehr gut und wird noch besser, wenn wir die neuere Bestimmung Stohmanns[3]) für die Verbrennungswärme des Hydrochinons benutzen, aus welcher sich statt 176·4 vielmehr 185·2 Kilojoule für die Wärme des beredeten Umsatzes berechnet.

Auf diese Übereinstimmung ist unseres Erachtens viel Gewicht zu legen. Sie lehrt, wofür es an Analogie fehlt, dass man ein verlässliches Gleichgewichtspotential bei unserm mit kleiner Geschwindigkeitskonstante (im homogenen System) verlaufenden Vorgang der Chinon-Hydrochinonverwandlung findet. Man darf sich also, was sehr wertvoll ist, bei den spätern Polarisationsmessungen an der Chinon-Hydrochinonelektrode darauf verlassen, dass das Potential im stromlosen Zustand wirklich dem ergochemischen Gleichgewicht entspricht, während von den Nitrokörpern und ihren Potentialen das Gegenteil gilt.

Von den Eigenschaften der Chinhydronelektrode ist noch nachzutragen, dass sie durch Luft nicht merklich, durch Wasserstoffgas hingegen um einige Millivolt bei Benutzung von platiniertem Platin als Elektrodenmetall von dem Werte weggeschoben wird, den sie in dem mit Kohlensäure gesättigten, aber sonst gasfreien Elektrolyten besitzt. Über den Einfluss eines Chinon-, bezw. Hydrochinonüberschusses unterrichten die folgenden Messungen (I platiniertes Platin, II und III blankes Platin).

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **7, 203**. In Ostwalds grossem Lehrbuch (2. Aufl.) 2[1], 460 ist durch einen Druckfehler die Lösungswärme des Chinons als positiv bezeichnet.

[2]) Dazu nötige Daten siehe weiter bei Ostwald, Grundriss (3. Aufl.) S. 263 und Thomsen, Thermochem. Untersuchungen **2**, 52.

[3]) Ostwald, Grundriss (3. Aufl.) S. 288.

δ. Einfluss von Änderungen im Verhältnis der Chinon- und Hydrochinonkonzentration.

	Konzentration an Chinon Mole / Liter	Konzentration an Hydrochinon Mole / Liter	Verhältnis Chinon / Hydrochinon	E. K.	$E - E'$
I	0·1	0·1	1	0·7433	
	0·06	0·13	$^1/_2$	0·7338	0·0095
	0·1	0·1	1	0·7433	0·0095
II	0	0·1	$^1/_\infty$	0·6555	
	0·0031	0·1	$^1/_{32}$	0·7053	
	0·0062	0·1	$^1/_{16}$	0·7146	0·0093
	0·0125	0·1	$^1/_8$	0·7223	0·0077
	0·025	0·1	$^1/_4$	0·7307	0·0084
	0·05	0·1	$^1/_2$	0·7402	0·0095
				Mittelwert:	0·0087
III	0·1	0·0	∞	0·7970	
	0·1	0·0031	32	0·7874	
	0·1	0·0062	16	0·7803	0·0071
	0·1	0·0125	8	0·7743	0·0060
	0·1	0·025	4	0·7674	0·0069
	0·1	0·05	2	0·7607	0·0067
				Mittelwert:	0·0067

Wenn das Chinhydron zu 100% gespalten wäre, und die Gesetze van't Hoffs durch keine zwischenlaufende Besonderheit gestört würden, müsste für $E - E'$ allemal 0·0089 herauskommen. Grössere Werte werden von der Theorie im Falle unvollständiger Spaltung des Chinhydrons als notwendig aufgezeigt, kleinere verraten Einstellungsstörungen. Danach ist auf sehr weitgehende Spaltung des Chinhydrons in unsern Lösungen zu schliessen.

Messungen an der ruhenden Jod—Jodwasserstoffelektrode, bezw. an der Kette: Wasserstoff—Jod-Jodwasserstoff.

Auch über die der Jod—Jodwasserstoffelektrode gewidmeten Studien soll hier nur in Kürze gehandelt werden. Wir bemerken, dass die Jod — Jodwasserstoffelektrode gleich der Chinhydronelektrode, wenn platiniertes Platin Elektrodenmetall ist, kaum darauf reagiert, ob wir eine Kohlensäuresättigung des Elektrolyten durch eine Luftsättigung ersetzen. Dagegen ist sie viel stärker empfindlich gegen Wasserstoff, der sie um mehr als 0·1 Volt im Potential verschiebt. Man wird sich erinnern, dass die Jod—Jodwasserstoffelektrode bei den Messungen des Gleichgewichts sich mit der Eigenschaft behaftet zeigte, stets um 0·01 Volt nach der Wasserstoffseite abzuweichen. Diese frühere Angabe

scheint mit der eben erwähnten leichten Veränderlichkeit durch Wasserstoffgas nahe zusammenzuhängen. Wir bemerken weiter, dass die Änrungen des Konzentrationsverhältnisses $J|HJ$ uns so wenig wie früher Herrn Crotogino auf einfache Verhältnisse geführt haben, und wir führen schliesslich an, dass mangels thermochemischer Unterlagen unsere Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Kette $H_2|J$ in alkoholisch schwefelsaure HJ-Lösung zwar die Wärmetönung zu berechnen gestattet, dass diese aber nicht mit thermochemischen Daten verglichen werden kann.

Wir beschränken uns deshalb auf ausführlicherere Angabe einiger schon früher angezogenen Messungen.

Gold wird, wie schon erwähnt, als Elektrode sichtbar angegriffen[1].

Konzentration Äquiv./Liter: Jod 0·1, Jodwasserstoff 0·0409.

H_2 gegen Dezinorm. Elektrode	H_2/Jod-Jodwasserstoff an platin. Pt	an blank. Pt	an Gold	an Iridium	Mittel (ohne Gold)	Abweichungen am Gold	Temp.
0·4348	0·7316	—	—	—	0·7316	—	25°
0·4320	0·7332	—	0·7428	0·7332	0·7332	+ 0·0096	25
0·4358	0·7326	0·7321	0·7407	0·7326	0·7324	+ 0·0083	25
—	0·7387	0·7387	0·7427	0·7387	0·7387	+ 0·0040	15

Bei 25° ist: $E = 0{\cdot}7324 \pm 0{\cdot}0005$,

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = -0{\cdot}00063.$$

Ein besonderes Gewicht aber legen wir an dieser Stelle auf den Hinweis, wie unverhältnismässig stärker empfindlich die Jod-Jodwasserstoffelektrode gegen Konzentrationsänderungen des Jodwasserstoffs als die Chinon-Hydrochinonelektrode gegen solche des Hydrochinons ist. Für die Chinon-Hydrochinonelektrode wurde hier zuvor gezeigt, dass bei konstantem Chinongehalt der Lösung sich die Potentiale der Beziehung befriedigend annäherten:

$$E - E' = 0{\cdot}0297 \log^{10} \frac{C_{\text{Hydrochinon}}}{C'_{\text{Hydrochinon}}}.$$

Wollte man versuchen, die beiden Zahlenreihen für die Jod-Jodwasserstoffelektrode bei gleichbleibender Jodmenge und wechselnder Jodwasserstoffmenge im Liter der Lösung, die Seite 301 in der Tabelle mitgeteilt sind, ähnlich zu berechnen, so hätte man etwa zu setzen:

$$E - E' = (14-20).0{\cdot}0297 \log^{10} \frac{C_{HJ}}{C'_{HJ}}.$$

[1]) Vergl. Über die Jodelektrode und den Zustand der Jod-Jodidlösungen: Diese Zeitschr. **6**, 401 (1890); **13**, 539 (1894); **20**, 19 (1896); **27**, 357 (1898). — Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 225 (1900). — Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 1047 (1901).

Dies heisst, dass die Jodwasserstoffelektrode ca. **17** mal empfindlicher als die Chinhydronelektrode gegen Änderungen der betreffenden Konzentration ist. Wir würden bedauern, wenn jemand glaubte, dass wir mit diesem Formelausdruck die Jodelektrode allgemein definieren wollen. Diese eigentümliche Empfindlichkeit besteht vielmehr nur in dem Bereich der Jod-Jodwasserstoffkonzentrationen, in dem unsere Elektrode sich befindet, wenn sie der Chinhydronelektrode äquipotentiell ist, und in dem sie sich ein wenig hin und her schiebt, wenn durch kathodische Polarisation an der Grenzfläche der Elektrode gegen den Elektrolyten der Jodwasserstoff auf Kosten des Jods oder durch anodische Polarisation das Jod auf Kosten des Jodwasserstoffs unter Eintritt schwacher Konzentrationspolarisation wächst. Sobald wir uns in ein anderes Bereich der Konzentrationen begeben, ändert sich die Empfindlichkeit total, ja sie wird dabei geringer als die der Chinhydronelektrode, wie folgender Versuch lehrt, der mit platinierter Platinelektrode ausgeführt wurde:

JH Äquiv./Liter	J_2 Äquiv./Liter	E. K. gegen H_2-Elektrode	ΔE
0·0726	0·00625	0·5340	0·0056 (0·61)
„	0·0125	0·5396	0·0102 (1·10)
„	0·025	0·5498	0·0173 (1·87)
„	0·05	0·5671	0·0453 (4·90)
„	0·1	0·6124	0·0626 (6·77)
„	0·2	0·7750	

Der Elektrolyt war bei diesen Messungen dieselbe alkoholische Schwefelsäure wie bei den frühern Versuchen. Alle Werte dieser Tabelle stellten sich nach anodischer wie nach kathodischer Polarisation richtig wieder ein. Die Zahlen der fünften Spalte, die in Klammern stehen, geben an wieviel mal ΔE grösser ist als der Wert, der sich ergeben würde, wenn ΔE sich nach der Formel:

$$\Delta E = 0{\cdot}029 \log^{10} \frac{C_J}{C_{JH}} \cdot \frac{C'_{JH}}{C'_J}$$

richtete.

Diese bemerkenswerte Empfindlichkeit und ihre Abhängigkeit von der Konzentration dynamisch in Formeln zu fassen, ist uns auf Grund unserer Beobachtungen nicht möglich. Dass die Verhältnisse arg verwickelt sind, geht auch daraus hervor, dass das Jod-Jodwasserstoffpotential bei einem Verhältnis $\frac{J}{JH} = a$ Änderungen durch Verdünnen erfährt, die nicht denen gleich sind, welche beim Verhältnis $\frac{J}{JH} = b$ durch gleich grosse Verdünnung bewirkt werden. Über Konzentrations-

änderungen solcher Art — $\frac{J}{HJ}$ konstant, J variabel — an der Jod-Jodwasserstoffelektrode unterrichten Messungen, die mit den Polarisationsversuchen zusammen ausgeführt sind und am Ende dieser Abhandlung sich in den Zahlenreihen über Polarisation der Jod-Jodwasserstoffelektrode (Versuch 5 und 6, Seite 332) eingeschaltet finden. Sie sind dort ausgedrückt in absoluter (Ostwaldscher) Zählung, wie früher erläutert, und werden mit den in diesem Abschnitt gegen die H_2-Elektrode (in Schwefelsäure angegebener Leitfähigkeit und Konzentration) bestimmten Werten dadurch vergleichbar, dass man 0·188 subtrahiert. Sie sind im gerührten Elektrolyten an blankem Platin ermittelt. Einen mit ihnen direkt vergleichbaren Versuch an platiniertem Platin in ruhendem Elektrolyten führen wir hier mit an.

J/JH konstant und zwar = 1/0·355.

J_2 Äquiv./Liter	E. K. gegen H_2-Elektrode	ΔE
0·2	0·7455	
		0·0080
0·1	0·7535	
		0·0052
0·05	0·7587	

Die bei dieser Messung benutzte Wasserstoffelektrode hatte, was beim Vergleich zu berücksichtigen ist, 0·4350 Volt gegen die Dezinormalelektrode. Indessen kommt uns auf die Eigenschaften der Jod-Jodwasserstoffelektrode in stark abweichenden Konzentrationsgebieten nichts an, und wir haben sie nicht sehr eingehend erforscht. Es liegt uns im Hinblick auf die Ausführungen des folgenden Abschnittes, wo über die Polarisation der Elektroden die Rede ist, lediglich daran, festzustellen, dass unsere spezielle Jod-Jodwasserstoffelektrode in alkoholischer Schwefelsäure in der Nähe der Werte 0·1 Äqu./Liter Jod und 0·0409 Äqu./Liter Jodwasserstoff ungefähr 17 mal stärker im Potential durch Konzentrationsänderungen dieser Art verschoben wird als die Jodelektrode. Der zuvor als 14—20 bezeichnete Faktor berechnet sich aus den Wertepaaren:

I_a und I_b zu 14·5,
I_b und I_c „ 20·4,
$II_{a'}$ und $II_{c'}$ „ 14·4,
$II_{b'}$ und $II_{d'}$ „ 18

bei abgekürzter Rechnung. Unzweifelhaft würde eine diesem Punkt besonders gewidmete Untersuchung noch genauere Werte finden lassen.

VII. Polarisation von Chinhydron.

Die Konzentration des Chinhydrons in der alkoholisch alkalischen Schwefelsäure, deren genaue Zusammensetzung wir beschrieben haben,

kann nicht über 0·2 Äqu./Liter oder 0·1 Mole/Liter gesteigert werden. Dies ist das wichtigste Hindernis, dem wir begegneten. Günstig ist, dass an blankem Platin die kathodischen Restströme in Abwesenheit des Depolarisators Null sind bei den Potentialen, bei welchen wir uns nach Zusatz des Chinhydrons befanden. Indessen ist trotzdem ein sehr kleiner Stromverbrauch zu andern Zwecken als zur Reduktion des Depolarisators im Prinzip nicht absolut unmöglich, und man kann nicht unbedingt annehmen, dass auch bei den kleinsten Stromdichten das Stromäquivalent mit absoluter Schärfe in der Reduktion des Depolarisators bestände, und Ströme von 10^{-6} Amp./qcm scheinen deshalb unverwendbar. Von Belang dafür ist die Tatsache, dass unser stets mit Kohlensäure gerührter Elektrolyt jedenfalls doch nicht absolut sauerstofffrei war. Irgend erheblich kann aber dieses Moment bei Strömen von 10^{-4} Amp./qcm nicht sein. Unsere saure Chinhydronelektrode von blankem Platin zeigte schwächere Hysteresiserscheinungen als in Gegenwart der Nitrokörper in dem alkalischen Elektrolyten beobachtet waren.

Die Ermittlung einer Funktion:

$$E = a \log \frac{J + bC_{\text{Hydrochinon}}}{C_{\text{Chinon}}} - c,$$

wo a, b, c Konstanten darstellen, liess sich mittels Näherungsrechnung durchführen. Die Konstante a war wieder viel grösser als der thermodynamisch abgeleitete Wert $\frac{RT}{2}$. Man sieht sogleich, dass nur der Abstand des Polarisationspotentials vom Gleichgewichtspotential von dieser Abweichung betroffen werden kann, da Veränderungen des Potentials im stromlosen Zustande, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, im Einklang mit der thermodynamischen Theorie nach der Reaktionsisotherme erfolgen. Die vom Gleichgewichtspotential ab gezählten kathodischen Polarisationen haben der Theorie nach der folgenden Formel zu genügen. (Der Deutlichkeit wegen sind die Konstanten unter dem Logarithmus ein wenig anders bezeichnet als Seite 258, 259, 305.)

Es bezeichnet $E_{\text{gl.}}$ das Gleichgewichtspotential der ruhenden Elektrode, $E_{\text{pol.}}$ das Polarisationspotential, $E_{\text{gl.}=0}$ das Potential der polarisierten Elektrode, das vom Gleichgewichtspotential als Nullpunkt ab gezählt ist.

$$\begin{aligned} E_{\text{gl.}=0} &= E_{\text{pol.}} - E_{\text{gl.}}, \\ &= \varkappa\left(\frac{RT}{2} \ln \frac{J + kKC_{\text{Hydrochinon}}}{kC_{\text{Chinon}}} - \frac{RT}{2} \ln \frac{K.C_{\text{Hydrochinon}}}{C_{\text{Chinon}}}\right), \\ &= \varkappa \frac{RT}{2} \ln \frac{J + k.K.C_{\text{Hydrochinon}}}{k.K.C_{\text{Hydrochinon}}}, \end{aligned}$$

$$= a \log^{10} \frac{J + bC_{\text{Hydrochinon}}}{bC_{\text{Hydrochinon}}}.$$

Im Falle der anodischen Polarisation ist die Chinonkonzentration für die Hydrochinonkonzentration in die sonst unveränderte Schlussformel einzusetzen. Wenn das Chinhydron in unsern Lösungen als vollständig in Chinon und Hydrochinon dissoziiert angenommen wird, so kann man für die Konzentration des Chinons, bezw. des Hydrochinons die Gewichtsmenge des Chinhydrons im Liter des Elektrolyten setzen und erhält für den Potentialabstand bei jeder Art Polarisation vom Gleichgewichtspotential:

$$E_{\text{gl.}=0} = a \log^{10} \frac{J + b\,C_{\text{Chinhydron}}}{b\,C_{\text{Chinhydron}}}.$$

Auf diese Art wird die Formel nur zweikonstantig, während sie in der auf voriger Seite gewählten Schreibweise dreikonstantig erscheint.

Wir fanden eine vortreffliche Übereinstimmung dieser Formel mit unsern Messdaten, wenn wir nur den Strom variierten und die Konzentration, die so hoch als möglich gewählt war, konstant liessen. Der Dissoziationsgrad des Chinhydrons fällt hierbei ausser Betracht, und Verarmungserscheinungen sind soweit als irgend tunlich und — absolut genommen — vermutlich bis auf unwesentliche Beträge vermieden.

Schwierigkeiten hingegen bot das Studium der Beziehungen von Polarisationspotential und Konzentration; denn hier konnte nicht vermieden werden, unter 0·1 Mole/Liter Chinhydron stark herunter zu gehen. Aus der Formel liest man leicht ab, dass in diesem Fall $E_{\text{gl.}=0}$ unverändert bleiben muss, wenn die Stromstärke und die Chinhydronkonzentration um das gleiche Vielfache vermehrt oder vermindert werden, wenn also $\frac{J}{C_{\text{Chinhydron}}}$ konstant ist. Unter der gleichen Voraussetzung folgt auch aus der frühern Formel, die wir wiederholen:

$$E_{\text{gl.}=0} = a \log^{10} \frac{J + b\,C_{\text{Hydrochinon}}}{b\,C_{\text{Hydrochinon}}},$$

$$\text{bezw.} \; - E_{\text{gl.}=0} = a \log^{10} \frac{J + b\,C_{\text{Chinon}}}{C_{\text{Chinon}}},$$

dass bei konstanten Werten von J und $C_{\text{Hydrochinon}}$ ein Chinonzusatz bei kathodischer, ferner bei konstanten Werten von J und C_{Chinon} ein Hydrochinonzusatz bei anodischer Polarisation die Potentialabstände vom Ruhepotential, d. h. die Werte $E_{\text{gl.}=0}$ nicht ändern darf. Die Tatsachen bestätigen weder den einen, noch den andern Schluss. Man könnte danach in

Übereinstimmung mit frühern Darlegungen folgern, dass die Chinhydronspaltung keine ganz vollständige ist. Überlegt man an der Hand des Massenwirkungsgesetzes, in welchem Sinne die Werte sich bei unvollständiger Dissoziation des Chinhydrons in beiden erläuterten Fällen bewegen müssen, so sieht man leicht, dass sie mit den bei den Messungen (cf. später) gefundenen Werten qualitativ übereinstimmen. Auf eine quantitative Diskussion einzutreten, erachten wir nicht für rätlich, weil wir nicht glauben, dass die unvollständige Dissoziation des Chinhydrons den entscheidenden Grund für die beobachteten Abweichungen bildet. Diesen sehen wir vielmehr in Konzentrationsänderungen bei Benutzung von Chinhydronlösungen, die wesentlich verdünnter als 0·1 Mole/Liter Chinhydron waren. Da wir, wie erwähnt, über 0·1 Mole/Liter Chinhydron die Konzentration nicht steigern konnten, so blieb uns kein Weg, um diese Schwierigkeit ganz aus der Welt zu schaffen. Trägt man die Kurvenschar für die Polarisation von Chinhydronlösungen graphisch in derselben Weise auf, wie wir es beim p-Nitrophenol ausführten, so tritt frappant hervor, dass die Abweichungen dem Sinne nach ganz analog denen sind, die bei Verwendung der verdünnten p-Nitrophenollösungen im Versuch 9 sich zeigen, während sie bei stärkerer p-Nitrophenollösung (Versuch 6 bis 8) nicht mehr vorhanden sind. Zum genauern Verständnis der Abweichungen ist zu bemerken, dass das Nullpotential sich, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, verschiebt, wenn $\frac{C_{\text{Chinon}}}{C_{\text{Hydrochinon}}}$ sich ändert. Ist dieses Verhältnis unter Strom ein merklich anderes als in dem stromlosen Zustand, in dem wir das Gleichgewichtspotential bestimmen, so kann eine Bestätigung unserer Formel nicht mehr erwartet werden.

Genau wie bei den stark verdünnten p-Nitrophenollösungen bleibt ein charakteristisch logarithmischer Kurvenzug auch noch bei den stark verdünnten Chinhydronlösungen in dem Koordinatensystem Stromstärke-Potential deutlich kenntlich. Alle folgenden Versuche sind wie in den Abschnitten II und IV mit blankem Platin als Elektrodenmaterial angestellt. Die Potentiale sind annähernd — entsprechend den Darlegungen im Abschnitt II — absolute (Ostwaldsche) Werte. Das Vorzeichen Minus ist durchweg vor ihnen zu denken.

Versuche bei konstanter Chinhydronkonzentration.

Kathodische Polarisation.

Ia.

Konzentration des Chinhydrons 0·1 Äquiv./Liter.
Potential in Abwesenheit des Depolarisators — 0·710.
" " " " " beim anod. Strom 0·03 Amp. 10^{-3} — 1·115.

Messrichtung	Amp. . 10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64	—
→	Potential	—	—	—	—	0·8408	0·8150	0·7880	0·7601	0·7292	0·6937	—
←	„	—	—	—	0·8580	0·8340	0·8090	0·7815	0·7551	0·7262	—	—
	Mittel	0·9380	—	—	0·8580	0·8374	0·8120	0·7847	0·7576	0.7277	0·6937	—

IIa.

Konzentration des Chinhydrons: 0·2 Äquiv./Liter.

Gleichgewichtspotential vor Beginn der Messung 0·9370; nach kath. Polarisation 0·9340. Nach Versuchsschluss zeigte es den Anfangswert wieder unverändert.

Messrichtung	Amp. . 10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potential	—	0·9091	0·8883	0·8681	0·8417	0·8143	0·7864	0·7601	0·7309	0·7011
→	„	—	—	0·8883	0·8661	0·8407	0·8130	0·7854	0·7596	0·7299	0·6990
←	„	—	0·9041	0·8849	0·8611	0·8358	0·8080	0·7811	0·7572	0·7279	0·6970
	Mittel	0·9370	0·9066	0·8872	0·8651	0·8394	0·8118	0·7844	0·7590	0·7295	0·6991

Die Daten der ersten Messreihe sind in diesem Versuch die Mittel aus je zwei Messungen, von denen die eine rasch, die andere nach zwei Minuten gemacht wurde. Beide lieferten fast genau identische Werte. Die andern Reihen sind wie üblich rasch gemessen.

Anodische Polarisation.

Ib.

Messrichtung	Amp. . 10^{-4}	0			1	2	4	8	16	32	64
→	Potential	—	—	—	1·0044	1·0188	1·0368	1·0547	1·0746	1·0975	1·1264
←	„	—	—	—	1·0054	1·0213	1·0388	1·0567	1·0766	1·0985	—
	Mittel	0·9390	—	—	1·0049	1·0200	1·0378	1·0557	1·0756	1·0980	1·1264

IIb.

Messrichtung	Amp. . 10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potential	—	0·9621	0·9771	0·9945	1·0107	1·0291	1·0467	1·0650	1·0855	1·1072
→	„	—	—	0·9771	0·9935	1·0112	1·0280	1·0462	1·0660	1·0850	1·1070
	Mittel	0·9370	0·9621	0·9771	0·9940	1·0110	1·0285	1·0465	1·0655	1·0853	1·1071

Versuch III.

Bei der Chinhydronkonzentration 0·2 Äquiv./Liter wurden zuerst kathodische, danach anodische, schliesslich wieder kathodische Ströme benutzt. Dem entsprechen die drei Abteilungen α, β, und γ, von denen α und γ kathodischen, β anodischen Strömen zugehören.

α.

Messrichtung	Strom	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potential	—	0·9150	0·9030	0·8832	0·8574	0·8297	0·8002	0·7694	0·7409	0·7100
→	„	—	—	0·9025	0·8842	0·8600	0·8337	0·8062	0·7769	0.7469	0·7164
	Mittel	0·9295	0·9150	0·9028	0·8837	0·8587	0·8317	0·8032	0·7731	0·7439	0·7132

β.

Mess-richtung	Strom	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potential	—	0·9455	0·9554	0·9703	0·9881	1·0069	1·0256	1·0444	1·0640	1·0865
→	„	—	—	0·9559	0·9703	0·9886	1·0064	1·0246	1·0434	1·0630	1·0855
←	„	—	0·9455	0·9559	0·9703	0·9881	1·0064	1·0256	1·0439	1·0630	—
→	„	—	—	0·9559	0·9708	0·9881	1·0069	1·0246	1·0441	1·0640	1·0855
	Mittel	0·9300	0·9455	0·9558	0·9701	0·9882	1·0067	1·0251	1·0440	1·0635	1·0858

γ.

Mess-richtung	Strom	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potential	—	0·9109	0·8980	0·8782	0·8535	0·8277	0·8012	0·7724	0·7449	0·7164
→	„	—	—	0·8985	0·8792	0·8565	0·8287	0·8022	0·7744	0·7459	0·7169
←	„	—	0·9109	0·8975	0·8777	0·8535	0·8273	0·7996	0·7724	0·7449	—
→	„	—	—	0·8975	0·8777	0·8540	0·8273	0·8002	0·7739	0·7449	0·7154
	Mittel	0·9295	0·9109	0·8979	0·8782	0·8544	0·8277	0·8008	0·7733	0·7451	0·7162

Wie erwähnt, lassen sich die Abstände vom Nullpotential mittels Näherungsrechnung an Ausdrücke der Form:

$$E_{\mathrm{Gl.}=0} = a \log^{10} \frac{I + b\, C_{\mathrm{Chinhydron}}}{b\, C_{\mathrm{Chinhydron}}}$$

anschliessen, wo $C_{\mathrm{Chinhydron}}$ die Äquivalente im Liter gelösten Chinhydrons darstellt. So erhält man, indem man setzt:

in Ia für $a = 0{\cdot}095$,
„ $b = 0{\cdot}197$

die folgenden Werte:

Abstand vom Ruhepotential in Volt gefunden	berechnet	Differenz	Dazugehöriger Strom
0·0000	0·0000	0·0000	0 Amp. 10^{-4}
0·0800	0·0844	+ 0·0044	1 „
0·1006	0·0995	— 0·0011	2 „
0·1260	0·1262	+ 0·0002	4 „
0·1533	0·1538	+ 0·0005	8 „
0·1804	0·1819	+ 0·0015	16 „
0·2103	0·2103	± 0·0000	32 „
0·2443	0·2387	— 0·0056	64 „

Dasselbe Vorgehen liefert:

bei IIa mit $a = 0{\cdot}095$,
„ $b = 0{\cdot}104$

die folgenden Werte, wobei zu beachten ist, dass die Konzentration in diesem Falle nicht wie zuvor 0·1, sondern 0·2 Äqu./Liter ist.

Abstand vom Ruhepotential in Volt gefunden	berechnet	Differenz	Dazugehöriger Strom
0·0000	0·0000	0·0000	0 Amp. . 10^{-4}
0·0340	0·0326	— 0·0014	0·25 „
0·0498	0·0505	+ 0·0007	0·50 „
0·0719	0·0726	+ 0·0007	1 „
0·0976	0·0975	— 0·0001	2 „
0·1252	0·1241	— 0·0001	4 „
0·1516	0·1517	+ 0·0001	8 „
0·1770	0·1797	+ 0·0027	16 „
0·2065	0·2080	+ 0·0015	32 „
0·2369	0·2365	— 0·0004	64 „

Für Ib ist zu setzen: $a = 0{\cdot}065$,

$b = 0{\cdot}124$

entsprechend für IIb die Werte:

$a = 0{\cdot}064$,

$b = 0{\cdot}0735$.

So erhält man:

Ib. Abstand vom Ruhepotential in Volt			IIb. Abstand vom Ruhepotential in Volt			Dazu gehöriger Strom
gefunden	berechnet	Differenz	gefunden	berechnet	Differenz	Amp. . 10^{-4}
0·0000	0·0000	0·0000	0·0000	— 0·0005	— 0·0005	0·0
—	—	—	0·0251	+ 0·0271	+ 0·0020	0·25
—	—	—	0·0401	0·0407	+ 0·0006	0·5
0·0660	0·0622	— 0·0038	0·0570	0·0566	— 0·0004	1
0·0810	0·0802	— 0·0008	0·0740	0·0740	± 0	2
0·0988	0·0989	+ 0·0001	0·0929	0·0924	— 0·0005	4
0·1167	0·1181	+ 0·0014	0·1105	0·1111	+ 0·0006	8
0·1366	0·1374	+ 0·0008	0·1287	0·1301	+ 0·0014	16
0·1590	0·1569	— 0·0021	0·1493	0·1492	— 0·0001	32
(0·1874	0·1764	— 0·0108)	0·1712	0·1684	— 0·0028	64

Die Ergebnisse des dritten Versuches liefern indem wir setzen:

in IIIγ für $a = 0{\cdot}100$ (kathodisch),

„ IIIβ „ $a = 0{\cdot}068$ (anodisch),

„ IIIγ „ $b = 0{\cdot}220$ (kathodisch),

„ IIIβ „ $b = 0{\cdot}173$ (anodisch),

die folgenden Daten:

Abstand vom Nullpotential in Volt gefunden	Differenz gegen den berechneten Wert	Strom in Amp. . 10^{-4}	Stromsinn
+ 0·1558	— 0·0011	64	anodisch
+ 0·1335	+ 0·0010	32	„
+ 0·1140	+ 0·0005	16	„
+ 0·0951	— 0·0007	8	„
+ 0·0767	— 0·0015	4	„

Abstand vom Nullpotential in Volt gefunden	Differenz gegen den berechneten Wert	Strom in Amp..10−4	Stromsinn
+ 0·0582	— 0·0012	2	anodisch
+ 0·0404	+ 0·0002	1	"
+ 0·0258	+ 0·0010	0·5	"
+ 0·0155	+ 0·0010	0·25	"
(— 0·0005 und + 0·0002)	(+ 0·0005 und + 0·0007)	0·0	Null
— 0·0181	— 0·0003	0·25	kathodisch
— 0·0321	— 0·0008	0·5	"
— 0·0518	+ 0·0005	1·0	"
— 0·0756	+ 0·0014	2	"
— 0·1023	+ 0·0021	4	"
— 0·1292	+ 0·0011	8	"
— 0·1567	— 0·0004	16	"
— 0·1849	— 0·0017	32	"
— 0·2138	— 0·0026	64	"

Wir stellen die charakteristischen Konstanten zusammen. Wir fanden für:

	kathodisch	anodisch
a.	0·095	0·065
	0·095	0·064
	0·100	0·068
b.	0·197	0·124
	0·194	0·0735
	0·220	0·173

Wir könnten die nächsten Versuche im Hinblick darauf, dass wir die Ergebnisse in verdünnten Chinhydronlösungen für ein Gemisch von Einflüssen der Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeiten ansehen, verkürzt wiedergeben (oder weglassen), wollen aber das Zahlenmaterial lieber vollständig darstellen, damit es bei weiterer experimenteller Bearbeitung benutzt werden kann. Die Versuche tragen die Nummern 4 und 5. Durch einen Schreibfehler ist aber auf der beigefügten Fig. 3 der Versuch 4 als Versuch 6 und der Versuch 5 als Versuch 7 bezeichnet. Diese graphische Darstellung zeigt zwischen den Versuchen 2 und 3 und der Kurvenschar dieser Versuche 4 und 5 eine so grosse Analogie, dass wir uns begnügen, darauf zu verweisen (Seite 320, 321).

Versuche bei variabler

Versuch 4.

Potential in Abwesenheit des Depolarisators — 0·374.
Kathod. Strom 0·06 . 10^{-4} Amp. in Abwesenheit des Depolarisators gibt — 0·329.

Kathodische Polarisation:

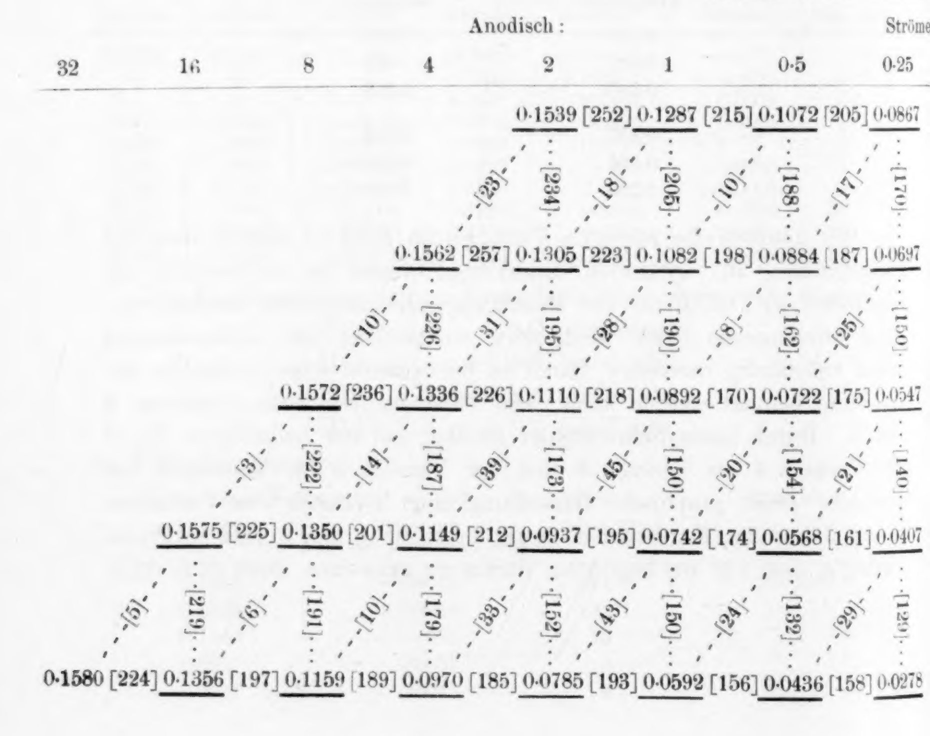
Mess-richtung	Konzen-tration	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
←	0·0125	Potential	0·8358	0·8093	0·7843	0·7534	0·7218	—	—	—
←	0·025	„	0·8563	0·8302	0·8043	0·7749	0·7457	0·7132	—	—
→	„	„	0·8529	0·8302	0·8043	0·7739	0·7427	0·7113	—	—
←	0·05	„	0·8733	0·8474	0·8228	0·7954	0·7659	0·7338	0·7086	—
→	„	„	0·8733	0·8484	0·8233	0·7959	0·7653	0·7363	0·7066	—
←	0·1	„	0·8863	0·8624	0·8392	0·8134	0·7849	0·7574	0·7332	0·7037
→	„	„	0·8868	0·8634	0·8397	0·8129	0·7849	0·7584	0·7317	0·7005

Gleichgewichtspotential am Versuchsschluss: Sofort 0·9310, nach fünf Min. 0·9360[1].

[1]) Das Gleichgewichtspotential sollte nach Seite 306 sein 0·932 Volt. Wie man sieht (Seite 321) variiert es von 0·931 bis 0·940. Rechnerische Diskussion der Versuchsergebnisse ist darum unterblieben.

Mittelwerte des Abstandes gegen das Potenti

Die Differenzen aufeinan



Chinhydronkonzentration.

Versuch 5.

Potential in Abwesenheit des Depolarisators: — 0·455, nach einer Minute — 0·449.
Anodischer Strom 0·03.10−4 Amp. in Abwesenheit des Depolarisators gibt — 1·115.

Anodische Polarisation:

Mess-richtung	Konzen-tration	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
←	0·00625	Potential	1·0245	1·0447	1·0675	1·0934	—	—	—	—
→		„	„	1·0452	1·0655	1·0934	—	—	—	—
←	0·0125	„	1·0075	1·0262	1·0455	1·0675	1·0934	—	—	—
→		„	„	1·0262	1·0465	1·0685	1·0944	—	—	—
←	0·025	„	0·9925	1·0097	1·0270	1·0480	1·0714	1·0950	—	—
→		„	„	1·0102	1·0270	1·0490	1·0714	1·0950	—	—
←	0·05	„	0·9785	0·9943	1·0115	1·0305	1·0522	1·0719	1·0950	—
→		„	„	0·9948	1·0125	1·0320	1·0532	1·0739	1·0960	—
←	0·1	„	0·9656	0·9817	0·9965	1·0155	1·0345	1·0538	1·0734	1·0963
→		„	„	0·9811	0·9975	1·0155	1·0350	1·0538	1·0739	1·0959

Gleichgewichtspotential am Versuchsschluss: Sofort 0·9400, nach sieben Min. 0·9395.

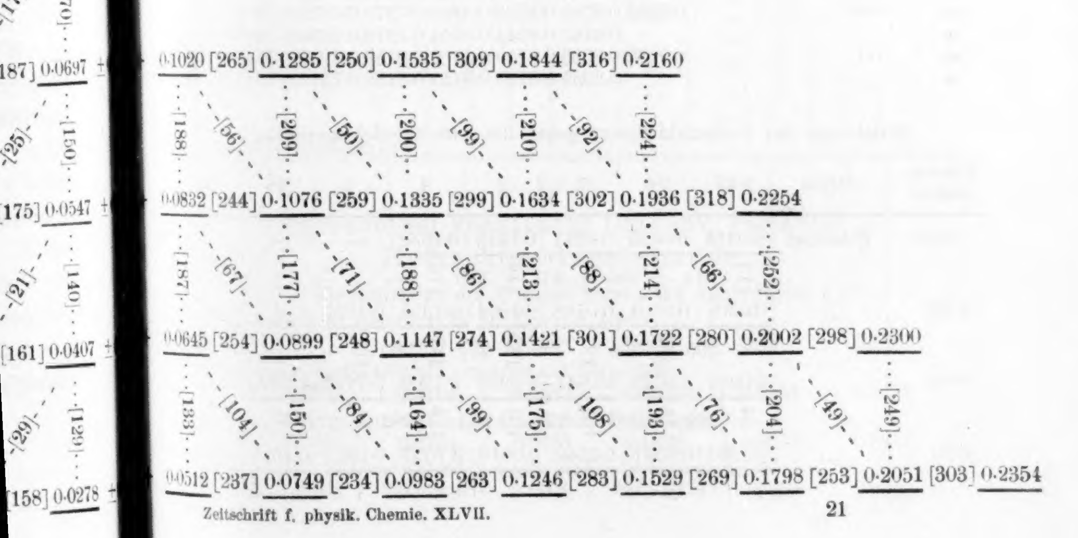
9378 bei den untersuchten Konzentrationen und Strömen.

lgender Werte stehen in [ ].

mp..10−4

Kathodisch

0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
—	—	—	—				



Wir schliessen diesen Abschnitt mit einer Anführung zweier Versuche, die auf Fig. 4 unter Nummer 8 und 9 dargestellt sind. Bei ihnen war die Chinonkonzentration, bezw. die Hydrochinonkonzentration konstant. Die Kurvenscharen gehören also nicht wechselnden Konzentrationen des Chinhydrons an wie auf Fig. 3, sondern einerseits gleichen Chinon- und wechselnden Hydrochinonkonzentrationen, anderseits gleichen Hydrochinon und wechselnden Chinonkonzentrationen.

Versuch bei konstanter Hydrochinon-, variabler Chinonkonzentration.

Konzentration des Hydrochinons konst.: $0{\cdot}2 . 10^{-3}$ Äquiv./Liter.

Konzentration des Chinons in 10^{-3} Äquiv. / ccm:

0·0	0·00625	0·0125	0·025	0·05	0·1

Gleichgewichtspotential (umgerechnet Seite 309):

0·85	0·8933	0·9026	0·9103	0·9187	0·9282

Gleichgewichtspotential nach anodischer Polarisation:

—	0·8933	0·9028	0·9108	0·9184	—

Gleichgewichtspotential nach kathodischer Polarisation:

—	0·8930	0·9023	0·9098	0·9188	0·9283

Kathodische Polarisation: Hydrochinon $0{\cdot}2 . 10^{-3}$ Äquiv./Liter.

Mess-richtung	Konzentr. des Chinons 10^{-3} Äquiv./Lit.	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
←	0·0125	Potent.	0·8612	0·8374	0·8122	0·7820	0·7507	—	—	—
→	"	"		0·8368	0·8108	0·7809	0·7482	—	—	—
←	0·025	"	0·8802	0·8574	0·8333	0·8044	0·7752	0·7448	—	—
→	"	"		0·8583	0·8338	0·8034	0·7742	0·7433	—	—
←	0·05	"	0·8953	0·8765	0·8538	0·8269	0·7978	0·7693	0·7428	—
→	"	"		0·8765	0·8543	0·8254	0·7978	0·7693	0·7401	—
←	0·1	"	0·9082	0·8935	0·8733	0·8469	0·8189	0·7919	0·7646	0·7356
→	"	"		0·8935	0·8738	0·8459	0·8189	0·7919	0·7641	0·7351

Mittelwerte der Potentialdifferenz gegen das Gleichgewichtspotential.

Konzentration	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
0·0125	Potential	0·0414	0·0655	0·0911	0·1212	0·1532	—	—	—
		113 241	151 256	143 301	148 320	176 —	—	—	
0·025	"	0·0301	0·0504	0·0768	0·1064	0·1356	0·1661	—	—
		67 203	82 264	121 296	139 292	147 305	168 —	—	
0·05	"	0·0234	0·0422	0·0647	0·0925	0·1209	0·1493	0·1770	—
		34 188	75 225	101 278	107 284	116 284	131 277	141 —	
0·10	"	0·0200	0·0347	0·0546	0·0818	0·1093	0·1362	0·1636	0·1924
		147	199	272	275	269	274	288	

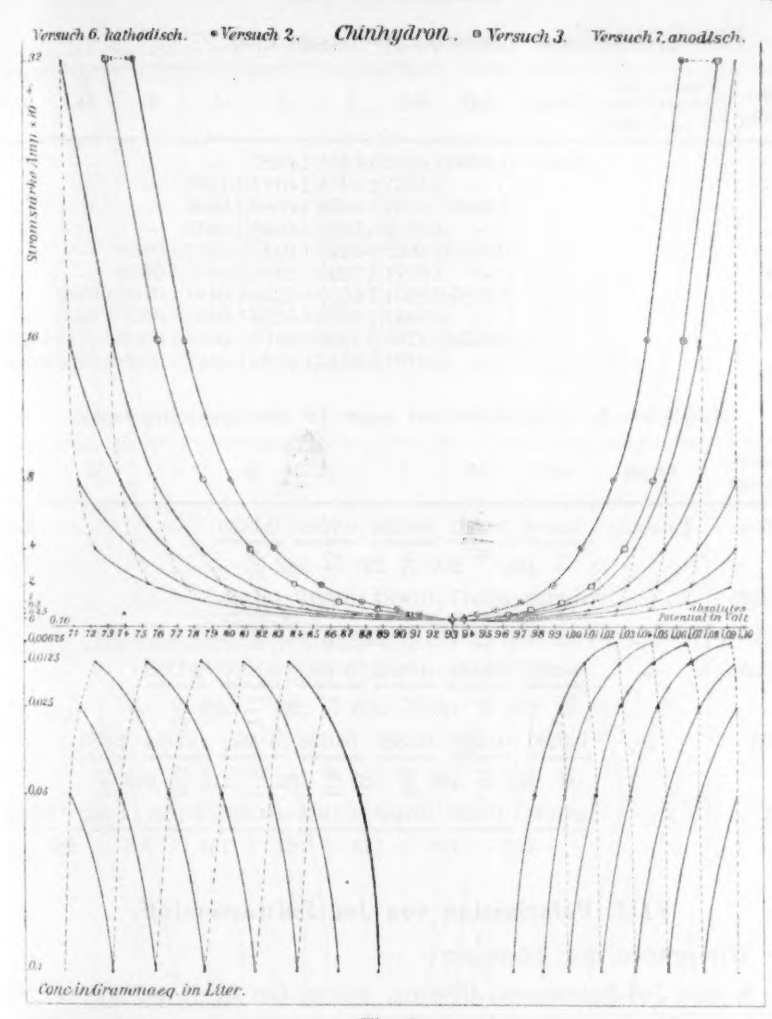


Fig. 3.

Versuch bei konstanter Chinon-, variabler Hydrochinonkonzentration.

Konzentration des Chinons konst.: 0·2 Äquiv./Liter.

Konzentration des Chinons in Äquiv./Liter:	0	0·006	0·012	0·025	0·05	0·1
Gleichgewichtspotential (umgerechnet Seite 309):	0·984—0·986	0·9754	0·9683	0·9623	0·9554	0·9487
Gleichgewichtspotential nach anodischer Polarisation:	0·984—0·986	0·9754	0·9683	0·9623	0·9559	0·9487
Gleichgewichtspotential nach kathodischer Polarisation:	0·984—0·986	0·9740	0·9678	0·9623	0·9550	0·9487

Anodische Polarisation: Chinon $0{\cdot}2 . 10^{-3}$ Äquiv./Liter.

Mess-richtung	Konzentr. des Hydrochinons 10^{-3} Äquiv./Lit.	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
←		Potent.	1·0090	1·0272	1·0485	1·0697	—	—	—	—
→		"	—	1·0277	1·0475	1·0717	1·1089	—	—	—
←		"	1·0005	1·0197	1·0355	1·0588	1·0823	—	—	—
→		"	—	1·0192	1·0385	1·0598	1·0833	—	—	—
←		"	0·9910	1·0062	1·0245	1·0448	1·0673	1·0899	—	—
→		"	—	1·0071	1·0245	1·0453	1·0673	1·0899	—	—
←		"	0·9785	0·9931	1·0105	1·0298	1·0493	1·0709	1·0929	—
→		"	—	0·9942	1·0105	1·0283	1·0493	1·0698	1·0929	—
←		"	0·9656	0·9786	0·9936	1·0118	1·0317	1·0509	1·0719	1·0952
←		"	—	0·9781	0·9946	1·0123	1·0317	1·0509	1·0704	1·0945

Mittelwerte der Potentialdifferenz gegen das Gleichgewichtspotential.

Konzentration	Strom	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32
0·006	Potential	0·0336	0·0521	0·0726	0·0953	0·1335	—	—	—
		14 185	4 200	39 227	43 382	190 —	| —	| —	|
0·0125	"	0·0322	0·0517	0·0687	0·0910	0·1145	—	—	—
		45 195	73 170	65 223	83 235	95 —	| —	| —	|
0·025	"	0·0287	0·0444	0·0622	0·0827	0·1050	0·1275	—	—
		56 157	61 178	71 205	91 223	111 225	121 —	| —	|
0·05	"	0·0231	0·0383	0·0551	0·0736	0·0939	0·1154	1·373	—
		62 152	87 168	108 185	103 203	109 215	133 219	151 —	|
0·1	"	0·0169	0·0296	0·0454	0·1633	0·0830	0·1021	1·222	0·1458
		| 127	| 158	| 179	| 197	| 191	| 201	| 236	|

VIII. Polarisation von Jod-Jodwasserstoff.

Wir prüften drei Lösungen:

1. eine Jod-Jodwasserstofflösung, welche fast äquipotentiell mit der Chinhydronlösung war, und bei der die gleiche alkoholische Schwefelsäure wie beim Chinhydron als Trägerin des Jods und Jodwasserstoffs diente. Hier verhielt sich $J : HJ = 1 : 0{\cdot}38$;

2. eine Jod-Jodwasserstofflösung in derselben alkoholisch-wässerigen Schwefelsäure, bei welcher sich $J : HJ = 1 : 1$ in der Konzentration verhielt;

3. eine Jod-Jodwasserstofflösung, bei welcher Jod : Jodwasserstoff $= 1 : 1$ verhielt, bei welcher ferner die Menge H_2SO_4 pro Liter Lösung dieselbe wie bei 2. war, bei der aber kein Alkohol in der Lösung sich befand.

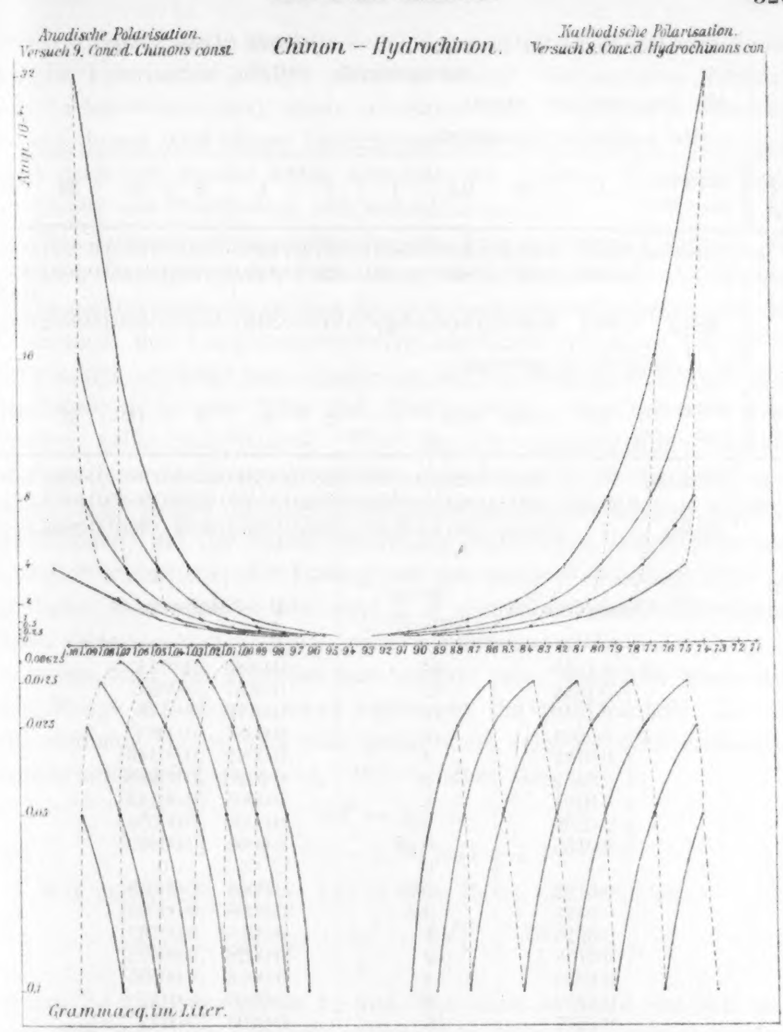


Fig. 4.

Als unmittelbar vergleichbar mit den Chinhydronversuchen sei die folgende Messung vorangestellt, welche die Eigenheiten der Lösung 1 kennzeichnet. Die Elektrode war von blankem Platin, wie in allen diesen Versuchen (siehe Seite 326).

Das Verhältnis dieser Elektrode zur Chinhydronelektrode ist besonders deutlich, wenn wir die Werte sowohl für diese Elektrode als für die Chinhydronelektrode vom Nullpotential ab zusammenstellen. Man wird sich gegenwärtig halten, dass die Elektroden im stromlosen Zustand fast äquipotentiell sind.

Konzentration des Jods: 0·2012 Äquiv. / Liter
„ „ Jodwasserstoffs 0·0726 „

Alle Potentiale sind negativ.

a. Kathodische Polarisation:

Mess-richtung	Strom in Amp. 10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potential	0·9515[1]	0·9500	0·9495	0·9490	0·9475	0·9450	0·9406	0·9303	0·9091	0·8420
→	„	0·9500[2]	0·9505	0·9500	0·9490	0·9480	0·9450	0·9406	0·9303	0·9032	0·834 bis 0·839
	Mittel	0·9507	0·9503	0·9498	0·9490	0·9478	0·9450	0·9406	0·9303	0·9062	0·839

b. Anodische Polarisation:

Mess-richtung	Strom in Amp. . 10^{-4}	0	0·25	0·5	1	2	4	8	16	32	64
←	Potential	—	0·9515	0·9515	0·9520	0·9535	0·9554	0·9599	0·9684	0·9868	1·0201
→	„	0·9515[3]	0·9515	0·9515	0·9520	0·9535	0·9559	0·9599	0·9689	0·9868	1·0186
	Mittel		0·9515	0·9515	0·9520	0·9535	0·9557	0·9599	0·9687	0·9868	1·0194

Chinhydron	Strom Amp. . 10^{-4}	Jod — Jodwasserstoff	
+ 0·1558	64	0·0683	[0·0714]
+ 0·1335	32	0·0357	[0·0357]
+ 0·1140	16	0·0176	[0·0178]
+ 0·0951	8	0·0084	[0·0089]
+ 0·0767	4	0·0042	[0·00446]
+ 0·0582	2	0·0020	[0·00223]
+ 0·0404	1	0·0005	[0·00112]
+ 0·0258	0·5	0·0000	[0·00058]
+ 0·0155	0·25	0·0000	[0·00029]
—	0	—	0
0·0181	0·25	0·0003	[0·00035]
0·0321	0·5	0·0008	[0·00069]
0·0518	1	0·0016	[0·00139]
0·0756	2	0·0028	[0·00278]
0·1023	4	0·0056	[0·00555]
0·1292	8	0·0100	[0·0111]
0·1567	16	0·0203	[0·0222]
0·1840	32	0·0444	[0·0444]
0·2138	64	0·1116	[0·0888]

Wie man erkennt, ist in den Grenzen von Null bis $2 \cdot 10^{-4}$ Amp. die Jod-Jodwasserstoffelektrode nur um Beträge polarisierbar, die völlig vernachlässigt werden können, während die Chinhydronelektrode im gleichen Intervall um 0·058, bezw. 0·076 Volt ihr Potential ändert. Wie man weiter erkennt, ist von dem logarithmischen Verhalten der

[1]) Gemessen vor Beginn des Versuchs.

[2]) Gemessen nach Schluss des Versuchs.

[3]) Gemessen nach Schluss des Versuchs.

Chinhydronpolarisation hier beim Jod-Jodwasserstoff nichts wahrzunehmen, und die Polarisation erfolgt, soweit überhaupt eine einfache Funktion sich ihr unterlegen lässt, linear zur Stromstärke. Zur bessern Verdeutlichung dessen sind obiger Zusammenstellung in Klammern Näherungswerte beigefügt, welche unter Annahme rein linearen Zusammenhangs von Strom und Polarisation sich aufstellen lassen.

Das Auftreten eines solchen linearen Zusammenhanges konnten wir nun zwar im vorliegenden Falle darum nicht voraussehen, weil wir das Gesetz nicht kennen, nach dem das Jod-Jodwasserstoffpotential sich bei Änderungen der Jod-Jodwasserstoffkonzentration verschiebt. Aber an und für sich erscheint uns derselbe bei der Polarisation eines reversiblen Depolarisators in der Nähe des Ruhepotentials, also bei schwachen Strömen, völlig einleuchtend. Wird nämlich die Konzentrationspolarisation, welche die Elektrode erleidet, ausgedrückt durch die Kraft einer Konzentrationskette, die sich zusammensetzt aus der Lösung dicht an der Elektrode mit der durch Verarmung geminderten Depolarisatorkonzentration c und aus der Lösung mit der durch Verarmung nicht geminderten Konzentration 1 (c und 1 in demselben aber willkürlichem Mass), so ist:

$$E_{gl.=0} = -nRT\ln c,$$

anderseits wird das Potential nur konstant sein, wenn der Strom dieselbe Menge des Depolarisators verbraucht, die zudiffundiert. Die zudiffundierende Menge wird aber proportional sein der eben erläuterten Konzentrationsdifferenz $1 - c$. Wir erhalten also:

$$kJ = 1 - c$$

und:

$$E_{gl.=0} = -nRT\ln(1 - kJ).$$

Wir entwickeln $\ln(1 - kJ)$ in eine Reihe und erhalten:

$$\ln(1 - kJ) = -\frac{kJ}{1} - \frac{(kJ)^2}{2} - \frac{(kJ)^3}{3} \text{ u. s. w.}$$

Ist nun kJ klein gegenüber 1, und dies muss zunächst der Fall sein, wenn wir von Null aufwärts mit langsam steigenden Strömen polarisieren, so dürfen wir die Reihe beim ersten Glied abbrechen und erhalten, indem wir die Konstanten in k' zusammenfassen:

$$E_{gl.=0} = k'J.$$

Das ist nun wirklich die Beziehung, die wir bei unserer Jod-Jodwasserstoffelektrode empirisch in dem in Betracht kommenden Intervall finden, während wir beim Chinon-Hydrochinon etwas ganz anderes beobachtet haben, wie zuvor geschildert wurde. Nun können wir aus diesen Überlegungen weiter folgern, dass die Konzentrationsdifferenz $1 - c$, d. h. die Verarmung so lange klein ist, als die lineare Beziehung gilt. Denn

wenn kJ einmal so weit gewachsen ist, dass das zweite und die folgenden Reihenglieder merklich werden, tritt die Abweichung vom linearen Verlaufe bei weiterer Stromsteigerung naturgemäss sehr intensiv ein. Das sieht man denn auch namentlich an den beiden Versuchen 4 und 5 am Schlusse dieses Abschnittes sehr schön. Bis zu den Stromstärken von 32 oder 64 Milliampère sind hingegen offenbar an unserer $1^1/_2$ qcm grossen Elektrode in dem kräftig gerührten Elektroden bei der angegebenen Konzentration des Jods und Jodwasserstoffs die Verarmungen noch klein. Nun ist unter Hinweis auf die Angaben des Abschnitts über die Gleichgewichte auf die geradezu exzessive Veränderlichkeit des Gleichgewichtspotentials der Jod-Jodwasserstoffelektrode bei Konzentrationsänderungen des Jodwasserstoffs zu verweisen. Diese Elektrode ist in dem Gebiet der Jodwasserstoff- und Jodkonzentrationen, in welchem sie sich zufolge der Zusammensetzung der Ausgangslösung bei kleinen Konzentrationspolarisationen bewegen muss, etwa 17 mal empfindlicher in ihrem Ruhepotential gegen Änderungen der Jodwasserstoffkonzentration als die Chinhydronelektrode gegen Änderung der Chinon- oder Hydrochinonkonzentration. Sind die an der Jod-Jodwasserstoffelektrode bei der Polarisation auftretenden Abweichungen vom Ruhepotential lediglich begründet in Konzentrationsänderungen, so ist danach zu schliessen, dass an der — gegen Konzentrationsänderung so viel weniger empfindlichen — Chinhydronelektrode die gleichen Ströme sehr viel kleinere Abweichungen vom Ruhepotential bedingen würden. Wenn wir für die Empfindlichkeit des Nullpotentials gegen Konzentrationsänderung auf Grund der Messungen ungefähr das Verhältnis 1 : 17 setzen, so wäre zu schliessen, dass für Ströme bis $32 \cdot 10^{-4}$ Amp. nur Fehler bis zu etwa 0·0026 Volt durch Konzentrationsänderung bei unserer Chinhydronelektrode aufgetreten sind. Dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die Diffusionskonstanten von Jod und Jodwasserstoff, bezw. Chinon und Hydrochinon sich nicht sehr stark unterscheiden.

Die Gleichung für die Chinhydronelektrode lautete:

$$E_{gl=0} = a \log^{10} \frac{J + b \, . \, C_{\text{Chinhydron}}}{b \, . \, C_{\text{Chinhydron}}}.$$

Ist die Chinhydronkonzentration konstant, so lässt sie die Umformung zu in dem Ausdruck:

$$E_{gl=0} = a \log^{10} (kJ + 1).$$

Löst man den Logarithmus in eine Reihe auf, und bricht man nach dem ersten Gliede ab, so ergibt sich wie zuvor ein linearer Zusammenhang von E und J. Aber beim Chinhydron lässt das Experiment einen

solchen nicht erkennen, offenbar weil bereits unsere kleinste Stromdichte von $0{\cdot}17.10^{-4}$ Amp. | qcm zu gross ist, als dass wir die höhern Glieder der logarithmischen Reihe vernachlässigen dürften. Würden wir aber Ströme von der Grössenordnung 10^{-6} Amp | qcm studiert haben, so würde (bei Wegfall störender Nebenerscheinungen) die Polarisationslinie auch beim Chinhydron wohl geradlinig sich erwiesen haben. Bei jenen schwachen Strömen also, bei denen die Konzentrationspolarisation langsam und linear ansteigt, ist die auf chemischer Reaktionsgeschwindigkeit beruhende Chinhydronpolarisation bereits dem Gebiete langsamen linearen Anstieges entrückt, das auch sie bei den allerwinzigsten Strömen besitzen dürfte.

Diesen eingreifenden Unterschied wollen wir nun aus einem andern Gesichtswinkel verdeutlichen. Wir wollen nämlich auf Grund einiger wahrscheinlichen Annahmen näherungsweise berechnen, welche Konzentrationspolarisation wohl etwa die Chinon-Hydrochinonelektrode erfährt, und wir wollen danach berechnen, wie gross die Diffusionskonstanten dieser beiden Stoffe sein müssten, wenn die beobachtete Polarisation eine Konzentrationspolarisation wäre. Aus dem einen werden wir eine Polarisation finden, die hinter der Beobachtung weit zurückbleibt, aus dem andern eine Diffusionskonstante, die von allen bekannten Werten durch die Grössenordnung sehr unterschieden ist. Um diese Rechnung nicht zu umständlich zu gestalten, vernachlässigen wir erstlich den Unterschied im Molekulargewicht beider Stoffe (108 und 106), indem wir für beide 107 setzen. Weiter nehmen wir vollständige Spaltung des Chinhydrons in Chinon und Hydrochinon an. Schliesslich setzen wir die Diffusionskonstanten von Chinon und Hydrochinon in erster Annäherung gleich. All dies wird schwerlich beanstandet werden, da die dadurch entstehende Ungenauigkeit nicht erheblich sein kann. Für den Abstand von der Elektrodenoberfläche, bis zu welchem der Elektrolyt durch die intensive Rührung in seiner Zusammensetzung konstant erhalten wird, setzen wir die halbe Dicke unserer Lugginschen Kapillare d. i. rund 30 μ (0·003 cm). Bei konstantem Strom und Potential muss nun offenbar die zudiffundierende Chinonmenge gleich der elektrochemisch in Hydrochinon verwandelten und die elektrochemisch erzeugte Hydrochinonmenge gleich der wegdiffundierenden sein, alles bezogen auf die Zeiteinheit, für die wir hier, da es sich um Diffusionen handelt, den Tag, das ist 84600 Sekunden, setzen. Für eine kathodische Stromstärke von 32.10^{-4} Amp. auf unsere $1^1/_2$ qcm grosse Elektrode, also für eine Stromdichte von $21{\cdot}33.10^{-4}$ Amp./qcm ist die auf 1 qcm verwandelte tägliche Menge ($2F = 107$ g) der

Elektrizitätsmenge von 180·46 Coulomb entsprechend 0·1 g. Welches Konzentrationsgefälle muss nun von der 0·003 cm entfernten Schicht der unveränderten Lösung nach der Schicht an der Elektrode bestehen? Die Konzentrationen in der unveränderten Lösung sind gleich und betragen 0·1 Mole / Liter entsprechend 0·0107 g / ccm an Chinon wie an Hydrochinon. Für die unbekannte Diffusionskonstante D des Chinons und Hydrochinons setzen wir 0·6 entsprechend etwa den bei Zucker, Chloralhydrat und andern organischen Stoffen gefundenen Werten[1]. Die Konzentrationsdifferenz Δc ergibt sich dann zu:

$$\Delta c = \frac{0{\cdot}003 \,.\, 0{\cdot}1}{0{\cdot}6} = 0{\cdot}0005 \text{ g / ccm.}$$

Die Gehalte an Hydrochinon, bezw. Chinon in der Grenzschicht betragen also 0·0112 g, bezw. 0·0102 g pro ccm, und ihr Verhältnis beträgt 1·1. Betrachten wir die im stromlosen Zustand herrschende Potentialdifferenz Elektrode / Lösung als Nullmarke, so wird unter diesen Verhältnissen die Kraft gemäss den Beobachtungen Seite 309 sein:

$$E = 0{\cdot}0298 \log^{10} 1{\cdot}1 = 0{\cdot}0012 \text{ Volt.}$$

Dies stimmt, wie man sieht, ganz überraschend mit dem auf ganz anderer Grundlage, nämlich aus der Jod-Jodwasserstoffpolarisation zuvor berechneten Wert 0·0026 Volt. Rechnen wir nun umgekehrt, welche Diffusionskonstante das Chinon, bezw. Hydrochinon besitzen müsste, wenn — um eine Beobachtung willkürlich heraus zu greifen — der kathodische Strom von 0·5 Amp. 10^{-4}, also die Stromdichte von $0{\cdot}34 \,.\, 10^{-4}$ Amp. / qcm, eine Konzentrationspolarisation in der beobachteten Höhe von 0·0321 Volt bedingen sollte!

Auf Grund der Messungen Seite 309 folgern wir zunächst, dass bei diesem Zustand die Konzentration des Hydrochinons zu der des Chinons wie 12 : 1 sich verhalten, also statt wie im Schosse der unveränderten Lösung 0·0107 g pro ccm vielmehr 0·01975 g / ccm an Hydrochinon und 0·00165 g / ccm an Chinon ausmachen müsste. Die täglich vom Strom verwandelte Menge ist hier 64 mal kleiner als bei der vorangehenden Rechnung, nämlich 0·0015 g. Diese Menge sollte mithin auch unter der Wirkung des auf 0·003 cm Länge bestehenden Gefälles von 0·00905 g / ccm täglich durch die Querschnittseinheit von 1 qcm wandern. Dies liefert für die Diffusionskonstante den Wert $0{\cdot}5 \,.\, 10^{-3}$, der ausser allem Vergleiche mit den bekannten Werten von Diffusionskonstanten ist. In dieser Überlegung liegt ein starkes Argument dafür, dass wir wirklich in unserer Chinhydronelektrode Reaktionsgeschwindig-

[1]) Vergl. die Lehrbücher von Ostwald und Nernst.

keit gemessen haben. Dies gilt indessen nur für die Chinhydronelektrode in den stärksten von uns benutzten Konzentrationen des Chinhydrons. Bei den ganz schwachen Chinhydronlösungen treten, wie wir bereits früher bemerkten, Erscheinungen auf, die typisch an diejenigen in ganz schwachen Nitrophenollösungen gemahnen. Wenn bei der Jod-Jodwasserstoffelektrode aber ebenfalls Geschwindigkeitsphänomene mitspielen sollten, so würde dieser Schluss zugunsten unserer Auffassung über die Chinhydronelektrode a fortiori gelten.

Wir führen einen zweiten und dritten Polarisationsversuch zur Bestätigung des ersten an. Die Konzentration des Jods war 0·200 10^{-3} Äqu./ccm die des Jodwasserstoffs 0·076 10^{-3} Äqu./ccm. Die Lösung war einen Tag alt beim Versuch 2, drei Tage alt beim Versuch 3.

Versuch 2.
Kathodische Polarisation.

Messrichtung	Strom: Amp. 10^{-4}	0	4·5	9	18	36	72
→	Potential	0·9114	0·9074	0·8966	0·8799	0·8364	0·7599
←	”	0·9079	0·9050	0·8951	0·8784	0·8364	0·7599
→	”	0·9079	0·9050	0·8912	0·8745	—	—
	Mittel	0·9090	0·9058	0·8943	0·8776	0·8352	0·7599
Abstand vom Nullpotential		0	0·0032	0·0147	0·0314	0·0738	0·1491

Versuch 3.
Kathodische Polarisation.

Strom: Amp. 10^{-4}	0	4·5	9	18	36	72
Potential	0·8960	0·8900	0·8843	0·8716	0·8420	0·7871
”	0·8857	0·8782	0·8725	0·8586	0·8331	—
Mittel	0·8908	0·8841	0·8784	0·8651	0·8375	0·7871
Abstand vom Nullpotential	0	0·0067	0·0124	0·0257	0·0533	0·1037

Anodische Polarisation.

Strom: Amp. 10^{-4}	0	4·5	9	18	36	72
Potential	—	0·8900	0·8951	0·9042	0·9172	0·9479
”	0·8862	0·8910	0·8961	0·9037	0·9197	—
Mittel	0·8862	0·8905	0·8956	0·9040	0·9185	0·9479
Abstand vom Nullpotential	0·0000	0·0043	0·0094	0·0178	0·0323	0·0617

Man findet in beiden Versuchen sowohl den charakteristischen linearen Gang der Potentialwerte mit steigendem Strom wie auch nahezu die Zahlenwerte für die Distanz des Polarisationspotentials vom Nullpotential wieder, die der frühere Versuch zeigte.

Wir schliessen diese Gruppe mit einem Versuch, bei dem das Verhältnis $J : HJ = 1 : 0{\cdot}38$ konstant, die Konzentration des Jods und des Jodwasserstoffs aber variabel war.

Versuch 4.

Kathodische Polarisation.

Mess-richtung	Konz. des Jod Äquiv./Liter	Strom	0	4·5	9	18	36	72	144
→	0·00156	Potential	0·9307	0·7802	—	—	—	—	—
→	0·003125	„	0·9297	0·8218	0·7259	+0·1438	—	—	—
→	0·00625	„	0·9297	0·8525	0·7922	0·6864	+0·1267	—	—
→	0·0125	„	0·9297	0·8842	0·8338	0·7597	0·6520	+0·1381	—
→	0·025	„	0·9282	0·9050	0·8783	0·8210	0·7411	0·6298	+0·1570
→	0·05	„	0·9248	0·9129	0·9001	0·8685	0·8054	0·7218	0·6168
→	0·1	„	0·9198	0·9139	0·9080	0·8943	0·8564	0·7841	0·6989

Die Gruppen *b* und *c* sind je nur durch einen Versuch vertreten.

Versuch 5.

Kathodische Polarisation: $J : HJ = 1 : 1$.

Mess-richtung	Konzentration des Jod und HJ in Äquiv./Liter	Strom	0	4·5	9	18	36	72	144	288
→	0·00315	Potential	0·8416	0·7708	unter 0·615	—	—	—	—	—
→	0·00625	„	0·8228	0·7842	0·7422[1])	—	—	—	—	—
→	0·0125	„	0·8050	0·7832	0·7615	0·7033[2])	—	—	—	—
→	0·025	„	0·7842	0·7743	0·7645	0·7394	0·6778[3])	—	—	—
→	0·05	„	0·7689	0·7624	0·7546	0·7428	0·7178	0·6614	—	—
→	0·1	„	0·7486	0·7451	0·7422	0·7364	0·7238	0·6980	0·6336	—
→	0·2	„	0·7255	0·7248	0·7230	0·7201	0·7139	0·7030	0·6802	0·6182

Versuch 6.

Kathodische Polarisation: $J : HJ = 1 : 1$, wässerige Schwefelsäure.

Mess-richtung	Konzentration des Jod und HJ in Äquiv./Liter	Strom	0	4·5	9	18	36	72	144	288
→	0·003125	Potential	0·9120	0·9015	0·8911	0·8070	—	—	—	—
→	0·00625	„	0·9005	0·8950	0·8886	0·8772	0·8312[4])	—	—	—
→	0·0125	„	0·8866	0·8841	0·8812	0·8753	0·8634	0·8326[5])	—	—
→	0·025	„	0·8738	0·8718	0·8703	0·8669	0·8594	0·8490	0·8173[6])	—
→	0·05	„	0·8584	0·8564	0·8555	0·8545	0·8505	0·8426	0·8287	0·7842[7])
→	0·1	„	0·8396	0·8391	0·8386	0·8376	0·8347	0·8307	0·8223	0·8090[8])
→	0·2	„	0·8179	0·8169	0·8164	0·8154	0·8144	0·8129	0·8100	0·8030[9])

Die Versuche 2 bis 6 sind von allen in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchen zeitlich die ersten. Wir waren damals von der Notwendigkeit des Auf- und Niedermessens noch nicht so überzeugt, wie später. Auch fehlen die kleinen Stromstärken, weil wir damals

[1]) Bei Strom 13: 0·6606, bei 15: unter 0·615.

[2]) Bei Strom 24·5 unter 0·615.

[3]) Bei Strom 47 bis 48 unter 0·615.

[4]) Bei Strom 39 unter 0·615.

[5]) Bei Strom 86 unter 0·615.

[6]) Bei Strom 200 unter 0·615.

[7]) Bei Strom 330 unter 0·615.

[8]) Bei Strom 690 unter 0·615.

[9]) Bei Strom 1750 unter 0·615.

noch nicht wussten, dass wir beim Chinhydron gerade auf diese verwiesen sein würden. Wir beschränken uns deshalb auf folgende Ergebnisse derselben, welche Fig. 5 zeigt: 1. Die Beziehung von E und I ist bei schwachen Strömen nahezu linear. 2. Wenn man in dem Koordinatennetz Potential : Konzentration die Kurven für die einzelnen Stromstärken einzeichnet, so sieht man deutlich, wie die einzelnen Linien bei hoher Konzentration längs der Ordinatenachse laufen, um bei Abnahme der Konzentration gegen die Ordinatenachse hin stark zu schwenken.

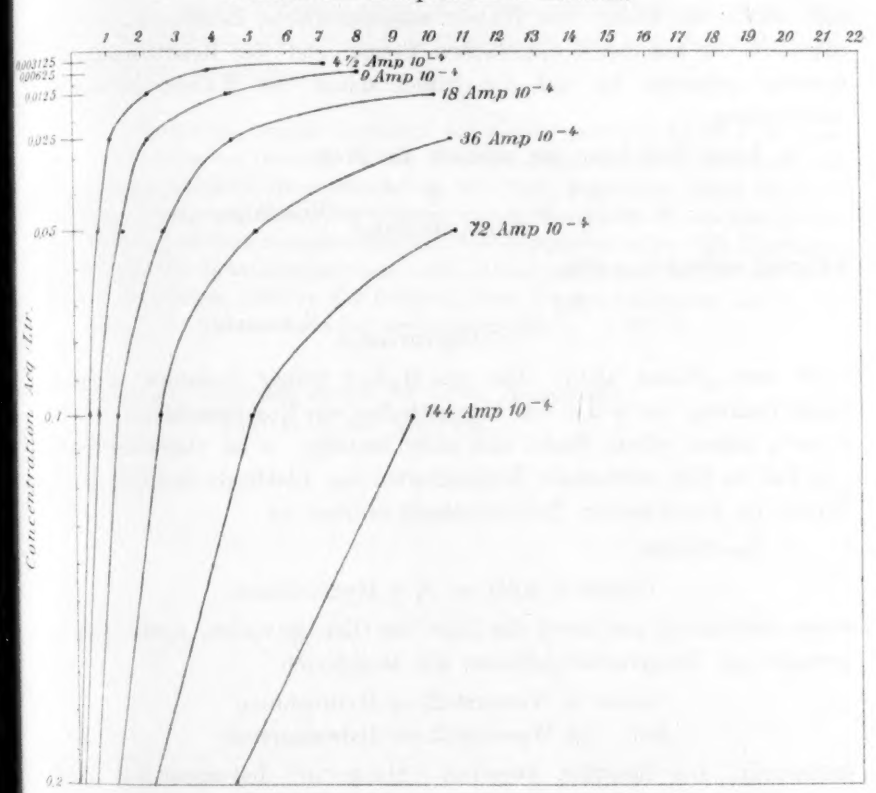


Fig. 5.

Wir sind damit am Schlusse unserer Mitteilungen angelangt. Freilich hätten wir noch sehr viele Daten mitzuteilen, wenn wir nicht für richtig hielten, alles beiseite zu lassen, was nach unserer Meinung nicht sicher reproduzierbar ist oder ein undurchsichtiges Konglomerat von Hysteresis-, Reaktionsgeschwindigkeits- und Diffusionsphänomen dar-

stellt. Diese drei Dinge verwickeln sich oft arg, und darin dürfte es begründet sein, dass viele Fachgenossen auf diesem Gebiete irre gegangen sind. Auch wir haben oft Zweifel gehegt. Namentlich haben wir immer wieder gefragt, ob nicht am Ende doch nur Diffusionsgrössen gemessen werden. Darum nimmt diese Frage einen so breiten Raum in unsern Darlegungen ein[1]).

IX. Ergebnisse.

1. Bei der Reduktion des Nitrobenzols und *p*-Nitrophenols in Alkali wurde die früher von Haber ausgesprochene Beziehung, welche abgeleitet ist aus der Nernstschen Formel und der Reaktionskinetik, bestätigt gefunden bis auf die früher schon von Haber gefundene Abweichung.

2. Diese Beziehung hat nämlich die Form:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{I}{C\text{-Depolarisator}} \text{ - Konstante},$$

während gefunden wurde:

$$E = x\,\frac{RT}{2} \ln \frac{I}{C\text{-Depolarisator}} \text{ - Konstante},$$

x ist stets grösser als 1. Die von Haber früher vermutete geometrische Deutung von x aus den Eigenschaften der Reaktionsfläche, welche $x = {}^3/_2$ liefern würde, findet sich nicht bestätigt. x ist vielmehr durch von Fall zu Fall wechselnde Eigenschaften der Elektrode bedingt, deren Wesen im theoretischen Teil eingehend erörtert ist.

3. Das System

$$\text{Chinon} + 2\,HJ = J_2 + \text{Hydrochinon}$$

wurde untersucht und dabei die Lage des Gleichgewichts, sowie Gleichgewicht und Temperaturkoeffizient der Reaktionen

Chinon + Wasserstoff = Hydrochinon
Jod + Wasserstoff = Jodwasserstoff

festgestellt. Die Reaktion zwischen Chinon und Jodwasserstoff führt nicht momentan, sondern messbar langsam im homogenen System zum Gleichgewicht. Infolge deshalb muss der eine der beiden Teilvorgänge, deren elektrochemische Koppelung die Gesamtreaktion ergibt, messbar langsam geschehen. Dieser Teilvorgang ist die Umwandlung des Chinons

[1]) Diese Arbeit konnten wir wegen anderer Geschäfte nicht früher mitteilen, obwohl das Material seit fast zwei Jahren dazu vorlag.

in Hydrochinon und vice versa, während der andere Teilvograng (die Verwandlung von Jod in Jodwasserstoff und umgekehrt) eine sozusagen unbegrenzt grosse Geschwindigkeitskonstante hat.

4. Die Chinon-Hydrochinonelektrode wurde polarisiert und ihr Verhalten in dem durch Löslichkeitsverhältnisse eingeengten Bereich der erheblichen Konzentrationen mit den Haberschen Ableitungen im Einklang gefunden.

5. Die Polarisation der Jod-Jodwasserstoffelektrode liefert total differente Erscheinungen von denen an der Chinon-Hydrochinonelektrode. Wir fassen dieselben dahin auf, dass nur Diffusions-, aber keine Reaktionsgeschwindigkeiten die Erscheinungen an der Jod-Jodwasserstoffelektrode bestimmen[1]).

[1]) Während des Druckes erschienen von hierher gehörigen Arbeiten die Inaugural-Dissertation von Herrn Brunner (Göttingen 1903) und die Untersuchung von Luther und Brislee, Diese Zeitschr. 45, 216 (1903). Gegenüber Herrn Brunner ist daran zu erinnern, dass in den eingangs angezogenen älteren Haberschen Untersuchungen auf die Verarmungserscheinungen vielmal hingewiesen ist. Die Bemerkung, dass dort an die Diffusionsphänomene nicht gedacht sei, beruht danach auf einem Irrtum. Die Herren Luther und Brislee haben in einer Schlussnote auf die Ergebnisse von R. Russ selbst schon Bezug genommen.

Chemisch-Technisches Institut der Techn. Hochschule.
Karlsruhe, 26. Mai 1903.

Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten von Lösungen und „Suspensionen". (Beobachtungen über Oberflächenhäutchen, Blasen, Emulsionen und mechanische Koagulation.)

Von

W. Ramsden[1].

In einer Arbeit, die in Dubois Reymonds Archiv für Anatomie und Physiologie 1894[2]) veröffentlicht worden ist, habe ich gezeigt, dass blosses Schütteln verschiedener Proteïdlösungen eine Abscheidung eines Teiles der gelösten Substanz in Gestalt fadenförmiger oder häutiger Gebilde bewirkte, und dass es auf diesem Wege möglich war, das gesamte Proteïd der Lösung von Hühnereiweiss zur Koagulation zu bringen und abzuscheiden. Es wurde gleichzeitig festgestellt, dass diese Entmischung und Koagulation nicht auf die Wirkung von Enzymen, auf Wärme oder oberflächliche Verdampfung zurückzuführen ist, und dass sie durch die Natur des in Berührung mit der Flüssigkeit stehenden Gases oder auch durch die Beschaffenheit des Schüttelgefässes nicht merklich beeinflusst wird.

Eine längere Reihe weiterer Versuche, die zum Zwecke der Auffindung der eigentlichen Ursache dieser Erscheinung unternommen wurden, hat mich zur Entdeckung einer wichtigen, aber bisher unbeachteten Tatsache geführt: nämlich dass ohne jeden Verdampfungsvorgang an der freien Oberfläche aller Proteïdlösungen feste oder sehr zähe Häutchen sich freiwillig und mehr oder weniger geschwind bilden.

Durch rein mechanische Mittel können diese Oberflächenhäutchen abgezogen und zu sichtbaren festen Proteïdmassen aufgehäuft werden, die in einigen Fällen nicht nur entmischt, sondern gleichzeitig koaguliert und dauernd unlöslich in der Mutterlauge geworden sind.

---

[1]) Der Royal Society als vorläufiger Bericht vorgelegt am 18. Juni 1903. Übersetzt von A. Mittasch.

[2]) Physiolog. Abteilung 517—534.

Indem ich den Versuchsbereich weiter ausdehnte, wurde ich zu dem weitern Schluss geführt, dass ähnliche Häutchen fester oder stark viskoser Masse auch an der freien Oberfläche einer grossen Zahl kolloider Lösungen von Nichtproteïden, von feinen und groben Suspensionen und von einigen wenigen anscheinend kristalloiden Lösungen auftreten, und dass sie sich auch an der Trennungsfläche je zweier Flüssigkeiten bilden, die, ohne besonders hohe Zähigkeit zu besitzen, beständige Emulsionen zu bilden vermögen.

Die Erklärung dieser freiwilligen Entmischung vorher gelöster Stoffe an der freien Oberfläche muss in der in allen bisher untersuchten Fällen bestätigten Erscheinung gesucht werden, dass der sich ansammelnde Stoff die Fähigkeit hat, die Oberflächenspannung und mithin die „Oberflächenenergie" des Wassers an der Oberfläche zu erniedrigen.

Ziehen wir lediglich die Oberflächenspannung in Betracht, so muss aus thermodynamischen Gründen derjenige Zustand einer Lösung der stabilste sein, der mit minimaler „Oberflächenenergie" verbunden ist. Vergrössert eine gelöste Substanz die potentielle Energie einer Oberfläche, so wird sie dahin streben, diese Oberfläche zu verlassen; oder wenn sie dieselbe vermindert, so wird sie sich an der Oberfläche anzuhäufen suchen. Dieser Satz gilt, wie sich herausgestellt hat, streng für kristalloide Lösungen[1], aber man hat sich bisher noch nicht damit befasst, ihn auch auf kolloide Lösungen und grobe „Suspensionen" anzuwenden[2].

Dieselben Betrachtungen lassen sich auf die Ansammlung von Stoffen in der Berührungsfläche von solchen Flüssigkeiten anwenden, die dauerhafte Emulsionen bilden.

Die Bildung von Oberflächenhäutchen, die Abscheidung verschiedener fester Körper durch mechanische Eingriffe, die eine Aufhäufung von Oberflächenhäutchen hervorzubringen geeignet sind, ferner die Fähigkeit verschiedener klarer Flüssigkeiten, ziemlich beständige Schaumblasen zu bilden, und das Vermögen mannigfacher nichtmischbarer Flüssigkeiten, beständige Emulsionen zu bilden: das alles wird erklärt (in den zahlreichen Fällen, wo offenbar keine chemische Umsetzung erfolgt) durch die Verminderung der Oberflächenenergie, die durch Anhäufung gewisser gelöster oder suspendierter Stoffe an den betreffenden Oberflächen

---

[1]) Siehe J. J. Thomson, Application of Dynamics to Physics and Chemistry S. 251.

[2]) Vergl. die gleichlautende Erklärung der Erscheinung in dem mit *W. O.* gezeichneten Referat der älteren Arbeit: Diese Zeitschr. **15**, 704 (1897).

Die Redaktion.

bewirkt wird, und durch die physikalischen Eigenschaften des sich anhäufenden Stoffes.

Es ist bemerkenswert, dass das sehr verbreitete Vorkommen dieser Oberflächenanhäufung bisher nicht mehr Beachtung gefunden hat. Unzweifelhaft ist dieser Umstand auf die grosse Zartheit und die geringe Widerstandsfähigkeit der feinen Häutchen und auf die allgemein sehr rasche Wiederauflösung zurückzuführen, die dann eintritt, wenn durch Zusammenziehung der Oberfläche eine örtliche Überanhäufung stattfindet, oder wenn durch Ersatz einer andern Oberfläche die Ursache für eine solche Ansammlung wegfällt. Für die Herstellung sichtbarer Mengen festen Stoffes oder deformierter eckiger Zellen ist es in der Tat notwendig, dass das feste Oberflächenhäutchen entweder durch besondere mechanische Behandlung unlöslich gemacht, oder dass es rascher abgehoben wird, als die Wiederauflösung erfolgt.

Die ganzen Einzelheiten der angewandten Methoden, die ausgeführten Kontrollversuche und die erhaltenen Resultate, zusammen mit Berücksichtigung der Arbeit anderer Forscher auf demselben Gebiet, hoffe ich in kurzem zu veröffentlichen. Einstweilen sei eine kurze Zusammenfassung der Hauptpunkte in den folgenden Beobachtungen gegeben:

1. Die Gegenwart einer freien (d. h. an Gas grenzenden) Oberfläche ist für die in meiner frühern Arbeit beschriebene Erzeugung von Entmischungen und Koagulationen notwendig.

2. Durch einfache und leichte mechanische Mittel zur Aufhäufung von Oberflächenhäutchen können grosse Mengen festen Stoffes („mechanische Oberflächenaggregate") von allen Proteïdlösungen und von einer grossen Zahl kolloidaler Lösungen und Suspensionen abgeschieden werden (siehe die Tabelle am Schluss dieser Arbeit). In den drei Fällen, wo die Verdünnungsgrenze ermittelt worden ist, sind feste „Oberflächenaggregate" noch erhalten worden von Flüssigkeiten, die weniger als einen Teil gelöster oder suspendierter Substanz in 100000 Teilen Wasser enthalten.

3. Die abgeschiedenen festen Stoffe differieren stark voneinander in der Geschwindigkeit und Vollständigkeit ihrer Wiederauflösung in der Mutterlauge und sind mitunter unlöslich und koaguliert.

4. Dieselben können eine zarte häutige, membranofibröse oder fadenförmige Struktur haben, die derjenigen verschiedener physiologischen Gewebe ähnlich ist, oder sie können aus Teilchen bestehen, die lose nebeneinander gelagert sind (z. B. Schwefel).

5. Das Oberflächenhäutchen aller Proteïdlösungen und vieler der

verschiedenen Lösungen oder Suspensionen, die feste „mechanische Oberflächenaggregate“ bilden, zeigt eine besonders hohe Viskosität, die in dem Hauptteil der Lösung nicht zu finden ist. Diese „besondere Oberflächenviskosität“ entwickelt sich in verschiedenen Lösungen mit ungleicher Geschwindigkeit und erreicht sehr verschiedene Stufen von maximaler Stärke. In manchen Lösungen (z. B. Eieralbumin, Saponin) entsteht sie mit grosser Geschwindigkeit; in andern (z. B. Serumalbumin, Methylorange, Ferriazetat, Mastix usw.) sind mehrere Minuten oder gar Stunden zur Herstellung dieser Zähigkeit erforderlich. Verdampfung beschleunigt diese Entwicklung, ist aber nicht wesentlich dabei. Geringe Konvektionsströme haben einen mächtig beschleunigenden Einfluss, sind aber wesentlich nur in den Fällen, wenn der suspendierte feste Körper nicht diffundierbar ist. Die Beschaffenheit des in Berührung mit der „Lösung“ stehenden Gases ist ohne Bedeutung, sofern dasselbe chemisch inaktiv ist.

6. In den meisten Fällen ist die „besondere Oberflächenviskosität“ von einem besondern in der Oberfläche bestehenden Scherwiderstand begleitet. Dies geht oft so weit, dass eine auf der Lösung schwimmende magnetische Nadel imstande ist, das die Lösung enthaltende Gefäss in Rotation zu versetzen, wenn dieses auf Wasser schwimmt oder an einem feinen Draht aufgehängt ist und die Nadel der Attraktion eines Magneten ausgesetzt wird.

7. Die Gegenwart einer dünnen oberflächlichen Substanzschicht (selbst wenn diese von flüssiger Beschaffenheit ist), die die „Oberflächenenergie“ herabsetzt, würde wohl eine gewisse „besondere Oberflächenviskosität“ erklären (Marangoni); nicht aber ist die beobachtete Widerstandsfähigkeit gegenüber zerreissenden Kräften verständlich, wenn nicht diese oberflächliche Schicht starr oder stark viskos und gleichzeitig zusammenhängend ist.

8. Blasen von Lösungen von Eieralbumin, Kaseïnogen und Saponin bieten bemerkenswerte Erscheinungen dar, welche zeigen, dass das Blasenhäutchen als Ganzes sehr unvollkommen elastisch und mit festen Schichten bedeckt ist. Eieralbuminblasen werden bis zum Zusammenfallen deformiert, wenn sich in dem Häutchen der Blase beständige Falten festen Proteïds bilden. Blasen von reiner, 0·01 % oder mehr enthaltenden Saponinlösung fallen in unzählige schimmernde Falten zusammen, die isolierte gekrümmte Stäbchen festes Saponin enthalten, obgleich Wasser mindestens den 2500 fachen Betrag zu lösen imstande ist.

Eine zusammenfallende Blase zeigt aussergewöhnliche Formen mit scharfen Winkeln (wie Plateau beobachtete), und wenn ein hängendes

Bläschen zerstört wird, hängt ein gezackter Hof, der sofort trüb und opalisierend wird, 5 oder 10 Sekunden von der Spitze des tragenden Rohres.

9. Die Gegenwart solcher fester Membranen an einem Bläschen muss viel zu seiner Beständigkeit beitragen. Ferner, die blosse Anwesenheit fester Teilchen an der Oberfläche einer Zelle erhöht, wie in vielen Fällen beobachtet worden ist, selbst dann die Widerstandsfähigkeit, wenn — nach der Abwesenheit eines besondern Scherwiderstandes im Oberflächenhäutchen zu urteilen — solche Teilchen nicht merklich kohärent sind, sondern lose nebeneinander liegen (z. B. Suspensionen von Schwefel, Pikrinsäure, Chininbisulfat, Salizylsäure).

In den erwähnten Fällen kann man sehen, wie eine Luftblase bei ihrem Durchgang durch die Flüssigkeit die suspendierten Teilchen in Menge zusammenliest und sie hartnäckig festhält, wenn sie die Oberfläche erreicht und dort zur Ruhe gelangt, so dass die Blase dicht mit festen Teilchen übersät ist, obgleich die Flüssigkeit nur eine geringe Menge suspendierten festen Stoffes enthält, und dieser feste Stoff spezifisch schwerer ist als die Lösung.

10. Jede zur Bildung mässig beständiger Schaumblasen fähige Lösung, die bisher untersucht worden ist, hat feste oder stark viskose mechanische Oberflächenaggregate geliefert. Diese bemerkenswerte Tatsache zeigt an, dass die Fähigkeit, solche Bläschen zu bilden, auf die Gegenwart von Substanz zurückzuführen ist, die sich an den freien Oberflächen in festem oder sehr zähem Zustande angesammelt hat. Die Kohäsion des Stoffes, sofern derselbe eine merklich zusammenhängende Membran bildet, ist anscheinend nicht wesentlich, aber sie tritt uns in den meisten Fällen entgegen, wo das Bläschen sehr widerstandsfähig ist.

Plateau erkannte diesen Zusammenhang der Fähigkeit zur Bildung beständiger Bläschen mit einer besondern Oberflächenviskosität und einer verringerten Oberflächenspannung, er brachte jedoch diese Erscheinungen nicht in Verbindung mit der Bildung einer Schicht von Substanz, die aus der Lösung stammt und sich hauptsächlich an der freien Oberfläche konzentriert[1]).

Aus theoretischen Gründen sollte auch die Gegenwart eines dünnen Flüssigkeitshäutchens (selbst eines solchen von geringer Zähigkeit) an den freien Oberflächen fähig sein, die Beständigkeit eines Bläschens zu erhöhen, wenn die Flüssigkeit derart ist, dass sie die Oberflächenenergie der Mutterlauge vermindert, allein die auf diese Weise hervorgebrachte

---

[1]) Siehe seine „Statique des liquides", S. 69—71.

Erhöhung der Beständigkeit erscheint sehr gering im Vergleich mit derjenigen, die da auftritt, wo die Hülle aus festen oder sehr zähen Teilchen besteht.

11. Die Wirkungen, welche die Gegenwart fester Teilchen in der Oberflächenschicht auf die Beständigkeit, Grösse und die übrigen Eigenschaften von Bläschen ausübt, hängen von vielen Faktoren ab. Eine grosse Anzahl Lösungen, bei welchen eine oberflächliche Anhäufung festen Stoffes unzweifelhaft eintritt, hat sich als unfähig erwiesen, grosse oder beständige Blasen zu bilden. Die Grösse der Teilchen, ihre Verhältnisse der Oberflächenspannung, die Geschwindigkeit ihrer Ansammlung, die Geschwindigkeit ihrer Wiederauflösung, wenn sie durch mechanische Mittel in lokaler Überanhäufung auftreten, und die Elastizität und Biegsamkeit der gebildeten Häutchen: alle diese Momente tragen dazu bei, den verschiedenen Bläschen die besondere Eigentümlichkeit zu verleihen, welche sie charakterisiert, und die Bildung grosser und beständiger Schaumblasen zu ermöglichen. Feste Teilchen, welche die Oberflächenenergie der freien Oberfläche herabsetzen, können in dreifacher Weise zur Beständigkeit eines Bläschens beitragen:

a. indem sie als „points d'appui"[1]) dienen;

b. durch tatsächliche Berührung, Reibung oder Kohäsion der Teilchen, die örtlichen Verschiebungen im Häutchen entgegenwirkt,

c. dadurch, dass sie sich einer solchen Deformation der Oberfläche widersetzen, die dahin zielt, eine neue Oberfläche mit höherer Oberflächenspannung zu bilden (z. B. wie Öl auf Wasser, wo durch das schwimmende Häutchen die Oberflächenenergie verringert wird).

12. Es ist gezeigt worden, dass sich eine wirklich feste Membran um die Kügelchen mehrerer beständiger Emulsionen und an der Berührungsfläche einiger Paare solcher Flüssigkeiten bildet, die beständige Emulsionen zu bilden imstande sind (z. B. reines neutrales Olivenöl und Saponinlösungen).

Die Membran selbst bietet die folgenden Erscheinungen dar:

a. starke Viskosität an der Berührungsfläche, die bei dem Zusammentreffen von reinem Wasser und der andern Flüssigkeit nicht existiert, und die sich lediglich da entwickelt, wo eine Emulsion bildende Substanz zu der einen oder andern Flüssigkeit hinzugefügt wird;

b. beständig deformierte scharfwinklige und groteske Formen der emulsionierten Kügelchen;

c. Falten für das Licht halbdurchlässiger Häutchen, wenn die Trennungsfläche einer geeigneten Formänderung unterworfen wird.

---

[1]) Siehe Frankenheim, Die Lehre von der Kohäsion. Breslau 1835.

Ein solcher direkter optischer Beweis für die Gegenwart einer begrenzten Membran, die Flüssigkeiten trennt, welche dauerhafte Emulsionen bilden, ist aussergewöhnlich oder, wenn er auftritt, meist sehr rasch vorübergehend (siehe Luftblasen). Eine starke „besondere Trennungsflächenviskosität", die auf die Gegenwart eines festen oder sehr zähen Stoffes hinweist, ist jedoch an jedem bisher untersuchten Flüssigkeitspaare gefunden worden, das beständige Emulsionen zu bilden imstande ist.

13. Die Beständigkeit vieler Emulsionen ist demnach in hohem Masse — neben andern Faktoren — durch die Gegenwart eines festen oder stark viskosen Stoffes an der Zwischenfläche der zwei Flüssigkeiten bestimmt. Direkte Messungen der betreffenden verschiedenen Oberflächenspannungen sind nicht ausführbar, aber die grosse Ähnlichkeit der Erscheinungen mit denen an freier Oberfläche führen zu dem Schluss, dass die Anhäufung fester Substanz an der Zwischenfläche der obigen Emulsionspaare darum eintritt, weil die „Oberflächenenergie" hierdurch vermindert wird.

14. Zahlreiche Fällungen von Kolloiden aus ihren Lösungen durch Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol sind von genau denselben Erscheinungen an der Berührungsfläche der betreffenden Flüssigkeiten begleitet und scheinen in genau derselben Weise hervorgebracht zu werden.

15. Die Annahme, dass die beobachtete Anhäufung an der Oberfläche durch die Verminderung der Oberflächenenergie bedingt wird, wird in vollstem Masse durch eine Versuchsreihe gestützt, die mit wässerigen Lösungen ausgeführt wurde, welche gleiche Mengen zweier Substanzen enthielten, von denen jede für sich „mechanische Oberflächenaggregate" zu bilden vermag. In solchen Gemischen wurde regelmässig eine vorzugsweise Anhäufung der einen Substanz mit mehr oder weniger vollständiger Ausschliessung der andern von dem mechanischen Oberflächenaggregat beobachtet. So z. B.:

Saponin	>	**Eieralbumin**
Gallensalze	>	**Saponin**
„	>	**Seife**
„	>	**Gummigutt**
„	>	**Eieralbumin**
„	>	**Schwefel**
Eieralbumin	>	**Karmin.**

Wenn die so gemischten Stoffe nicht chemisch aufeinander reagieren, so ist eine derartige vorzugsweise Anhäufung nicht nur erklärlich, sondern, falls nur die Oberflächenenergie in Betracht gezogen wird, sogar

theoretisch notwendig, sobald die eine Substanz eine stärkere Erniedrigung der Oberflächenenergie bewirkt als die andere. Tatsächlich werden jedoch die Erscheinungen kompliziert durch Unterschiede in der Diffusionsfähigkeit und der Geschwindigkeit der Wiederauflösung und durch die Beschränkung der unabhängigen Beweglichkeit der gelösten Teilchen vermöge ihrer gegenseitigen Kohäsion und Adhäsion.

16. Es hat sich ferner herausgestellt, dass Blasen, die aus gemischten Lösungen zweier Stoffe hergestellt worden sind, deren jeder für sich Blasen mit deutlichen und scharf markierten Eigenschaften bildet, sich ebenso verhalten, als ob sie aus einer Lösung von nur einer dieser Substanzen geblasen worden wären, und zwar ist dies stets diejenige, welche in einem von der betreffenden gemischten Lösung erhaltenen mechanischen Oberflächenaggregat mehr oder weniger vollständig die andere verdrängt; so z. B.:

Saponin	$>$	Eieralbumin
Gallensalze	$>$	Saponin
„	$>$	Eieralbumin
Eieralbumin	$>$	Karmin.

17. Die Tatsache, dass die Einführung von Alkohol (und andern Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung) in viele Lösungen, die das oben beschriebene Oberflächenphänomen zeigen, häufig diese Lösungen ihrer Oberflächenviskosität und ihrer Fähigkeit zur Bildung von Blasen oder zur Lieferung von mechanischen Oberflächenaggregaten beraubt, würde offenbar durch ähnliche Erwägungen, d. h. als durch die vorzugsweise Anhäufung des Alkohols mit Verdrängung des suspendierten oder gelösten festen Stoffes bedingt, zu erklären sein.

18. Verschiedene bisher dunkle Erscheinungen finden ihre Erklärung in den beobachteten Tatsachen, nämlich:

I. Die rasche Bildung einer Haut auf heisser, der Verdampfung ausgesetzter Milch ist zu erklären: a. durch die Gegenwart eines feinen Häutchens oder Überzuges auch an der Oberfläche der kalten Milch oder von Kaseïnogenlösungen, die keine Verdampfung erfahren; b. durch die Gegenwart eines ähnlichen Häutchens an der Trennungsfläche zwischen Kaseïnogenlösungen und reinem neutralen Olivenöl oder Butterfett.

Die Existenz einer aus Proteïd gebildeten „Haptogenmembran" um die Fettkügelchen der Milch kann nicht länger in Zweifel gezogen werden, und ihre Rolle bei der raschen Bildung einer dicken Haut auf heisser Milch, wie sie zuerst von Hertz und Jamison[1]) gezeigt wurde, findet eine vollständige Erklärung. Die dem scheinbar widerstreitenden

[1]) Journ. of Physiol. London **27**, 26 (1901).

Beobachtungen von Retgers[1]), der die Möglichkeit einer Herstellung sehr feiner Häutchen durch Erhitzung fettfreier Kaseïnogen- und anderer Lösungen gezeigt hat, scheinen auf der Entwässerung und Verdickung der an solchen Lösungen auch in der Kälte vorhandenen Oberflächenhäutchen durch Verdampfung zu beruhen.

II. Die in verschiedenen koagulierten oder entwässerten Kolloiden sich zeigende homogene „Grenzmembran", wie sie von Bütschli beschrieben worden ist (und die von Hardy berichtete optische Homogenität dünner Schichten), ist identisch mit der oben beschriebenen Membran festen Kolloids, die an Luft oder einer andern geeigneten Grenzfläche gebildet wird.

III. Der hohe Druck, der bei Gegenwart von Luftblasen erforderlich ist, um Lösungen von Saponin und Albumin durch Kapillarröhren hindurch zu befördern, ist, neben andern Umständen, durch die Anwesenheit fester Häutchen um die Luftblasen und den hierdurch bewirkten vermehrten Widerstand gegen Formänderungen bedingt. Wie Plateau gezeigt hat, ist der entgegengestellte Widerstand bedeutend grösser als der von Wasser, welches ähnliche Luftblasen enthält (vergl. die Luftembolie in den Kapillaren der weiblichen Brust).

IV. Das Widerstreben, das Proteïde und andere in Lösung befindliche Kolloide gegenüber dem Durchgange durch feine Filter zeigen, ist in hohem Masse durch die Bildung von Oberflächenhäutchen und mechanischen Koagulationen unter Einwirkung von Luft, Fett oder andern geeigneten Oberflächen in den Filterporen bedingt.

19. Die folgende Tabelle enthält nähere Angaben für einige Substanzen, deren wässerige Lösungen oder Suspensionen deutliche Anhäufung von festen oder sehr zähen Stoffen an ihrer freien Oberfläche gezeigt haben, entweder: 1. durch die Lieferung „mechanischer Oberflächenaggregate", oder 2. starke besondere Oberflächenviskosität, oder 3. durch die Bildung beständiger Schaumblasen.

Aus der Tabelle ist deutlich zu ersehen, dass ein regelmässiger Parallelismus in den drei Erscheinungen zutage tritt. Ein strenger Parallelismus kann nicht erwartet werden, da die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Oberflächenanhäufungen notwendig die Erscheinungen in mannigfacher und stark komplizierter Weise beeinflussen. Besondere Oberflächenviskosität ist nur angegeben, wo sie sehr bedeutend war, während alle niedrigen Grade ignoriert werden, da wie Lord Rayleigh[2]) gezeigt hat, die Gegenwart von geringen Mengen Staub usw.

[1]) Siehe Americ. Journ. of Physiol. Mai 1902.

[2]) Proc. Roy. Soc. **48**, 127—140 (1890).

schon eine gewisse „Oberflächenviskosität“ hervorruft, und es praktisch unmöglich ist, solche Verunreinigungen völlig auszuschliessen. Die Fähigkeit, beständige Schaumblasen zu bilden, wurde auf drei verschiedenen Wegen festgestellt:

a. die Möglichkeit, Blasen von 5 cm Durchmesser zu bilden;

b. die Bildung von Schaum;

c. die Bildung kleiner Blasen, die in geschlossenen Gefässen mindestens 30 Minuten bestehen bleiben.

In allen Fällen waren die angewandten Stoffe von grösster erreichbarer Reinheit, die durch Entmischung erhaltenen festen Stoffe bestanden aus demselben Material wie die gelösten oder in Suspension befindlichen, und die Zuverlässigkeit der Resultate wurde durch zahlreiche Kontrollversuche erwiesen.

Wässerige Lösung oder Suspension von	Feste mechanische Oberflächenaggregate	Starke Oberflächenviskosität	Beständige Blasen
Proteïde von Eiweis:			
1 : 10 bis 1 : 100000	+	+	+
1 : 1000000	+	—	—
1 : 10000000	—	—	—
Kristallin. Eieralbumin	+	+	+
Serumproteïde	+	+	+
Serumalbumin	+	+	+
Fibrinogen	+	+	+
Alkali-Albumin	+	+	+
Saures Albumin	+	+	+
Kaseïnogen, klar, in Na_2CO_3-Lösung gelöst	+	+	+
Gelatine	+	+	+
Primäre Albumose	+	+	+
Sekundäre Albumose	+	+	+
Pepton (von peptischer Verdauung) löslich in absolutem Alkohol	+	+	+
Muskelproteïde	+	+	+
Pflanzenvitellin von Linsensamen	+	+	+
Natriumpalmitat	+	+	+
Natriumoleat	+	+	+
Methylorange	+	+	+
Orange *G*	+	+	+
Spillers Purpur	+	+	+
Saponin: 1 : 100 bis 1 : 100000	+	+	+
1 : 1000000	+	+	—
1 : 10000000	—	—	—
Sapogenin	+	+	+
Digitalin	+	—	+
Ferriacetat	+	+	+

Wässerige Lösung oder Suspension von	Feste mechanische Oberflächenaggregate	Starke Oberflächenviskosität	Beständige Blasen
Kupriacetat	+	+	+
Kolloidales Ferrihydroxyd	+	+	+
Karmin	+	—	+
Kolloidaler Schwefel	+	—	+
Gallenharz (Dyslysin)	+	+	+
Gallensalze	Zäher Gummi	—	+
„Caramel"	+	+	+
Mastixgummi	+	+	+
Schellack	+	+	+
Stärkeschleim (1/4 %)	+	—	—
Gummigutt: 1 : 1000	+	—	+
1 : 1000000	+	—	—
Schwefelblumen	+	—	+
Tierkohle	+	—	+
Chininbisulfat (Lösung)	—	—	—
Chininbisulfat (Überschuss in Suspension)	+	—	+
Chininlösung	+	—	+
Pikrinsäure (Lösung)	—	—	—
Pikrinsäure (Überschuss in Suspension)	+	—	+
Salizylsäure (Lösung)	—	—	—
Salizylsäure (Überschuss in Suspension)	+	—	+

usw.

Über die oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an der Zersetzung des Jodoforms.

Von

W. B. Hardy und Miss **E. G. Willcock**[1]).

Im Laufe gewisser Versuche beobachtete der eine von uns, dass eine Lösung von Kristallen reinen Jodoforms sich rasch purpurn färbt. Der Farbwechsel ist durch das Freiwerden von Jod bedingt; die purpurfarbige Lösung gibt deutlich die Stärkereaktion und wird durch Thiosulfat entfärbt. Diese Zersetzung des Jodoforms tritt bei einer bestimmten Gruppe von Lösungsmitteln auf, nämlich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid, Pyridin, Amylalkohol und Äthylalkohol. In Alkohol macht sich die Umsetzung nur durch eine Vertiefung des ursprünglich gelben Farbtons der Lösung bemerkbar; bekanntlich gibt Jod bei Auflösung in Alkohol eine gelbbraune Farbe.

Da die Reaktion selbst noch nicht beschrieben worden ist, mögen einige Worte vorausgeschickt werden, ehe wir zu dem Hauptpunkte — nämlich dem Einfluss von Radiumstrahlen auf diese chemische Umwandlung — übergehen.

Die Bildung von freiem Jod erfordert die Gegenwart von Sauerstoff — obwohl allerdings äusserst geringe Mengen hinreichend sind — und irgend einer Art strahlender Energie. Wenn der Sauerstoff durch einen Kohlensäurestrom oder den Dampf des Lösungsmittels entfernt worden ist, tritt die Erscheinung nicht auf; die Lösung des Jodoforms behält dann ihre schwach gelbliche Färbung im vollen Tageslicht bei.

Wird nur eine sehr geringe Menge Sauerstoff zurückgelassen, so vertieft sich der Farbton in bräunlichgelb, ohne dass jedoch Jod in Freiheit gesetzt wird, die Lösung gibt die Stärkereaktion nicht. Das will sagen, dass hier eine Zwischenstufe chemischer Umwandlung vorliegt, die in Gegenwart geringer Sauerstoffmengen auftritt, und bei welcher es nicht zur Bildung von freiem Jod kommt.

[1]) Der Roy. Society überreicht am 21. Juli 1903. Übersetzt von A. Mitasch.

Werden ein Paar Platinelektroden in eine Lösung, die in Purpurverfärbung begriffen ist, eingetaucht, und ein elektrisches Feld hergestellt (+ 4 Volt pro cm), so tropft langsam eine schwere, ölige, farblose Flüssigkeit von jeder Elektrode nieder. Die Natur dieser Flüssigkeit ist noch nicht ermittelt worden, doch ist es dem hohen spezifischen Gewichte nach wahrscheinlich Methyljodid.

Bei völliger Abwesenheit einer Strahlungsquelle und in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff erfährt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Wird dieselbe jedoch nahe zum Siedepunkte erhitzt, so tritt die Umwandlung auch im Dunkeln ein.

Die Gegenwart von Salzen hat einen bemerkenswerten Einfluss auf die Reaktion, auch wenn dieselben kaum als löslich in den betreffenden Flüssigkeiten bezeichnet werden können. Wird z. B. eine Lösung von Jodoform in Benzol in zwei Teile geteilt, zum einen Teil festes Chlornatrium gegeben, und dann jede von beiden Lösungen erhitzt, so zersetzt sich das Jodoform in dem Teile mit dem Chlornatrium bedeutend rascher. Bei in solcher Weise ausgeführten Versuchen wurde gefunden, dass $NaCl$, KCl, KNO_3, $Pb(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2$ den Vorgang beschleunigen, K_2SO_4, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $MgCO_3$ dagegen verzögern.

Es ist bemerkenswert, dass die angewandten Salze sich so gruppieren, dass diejenigen mit einwertigen Säuren beschleunigen, die mit zweiwertigen verzögern.

Der Einfluss von Salzen scheint völlig ein Fall von Oberflächenwirkung zu sein. Wird das Salz zuvor einige Minuten mit zweimaligem Wechsel des Lösungsmittels (Benzol) erhitzt, so verliert es vollständig diese Fähigkeit[1]).

Wahrscheinlich auf eine unbekannte katalytische Einwirkung dieser Art ist auch der Umstand zurückzuführen, dass in gewissen scheinbar reinen Versuchsröhren die sehr empfindliche Lösung des Jodoforms in Chloroform sogar in der Dunkelheit in Purpurfarbe umschlägt. Die Eigenschaft eines solchen Rohres, katalytisch zu wirken, ist jedoch sehr bald erschöpft.

Auf einer solchen katalytischen Wirkung beruht es wahrscheinlich auch, dass manche Jodoformproben, in Chloroform gelöst, sich auch in völliger Dunkelheit zersetzen. Die Verunreinigung, welche diese scheinbar freiwillige Umwandlung zustande bringt, kann abdestilliert werden, indem man die Probe in Wasser löst und eine geraume Zeit kocht. Das erste

[1]) Nach **Würster** (Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 3201) schliessen fein gepulverte Stoffe allgemein „aktiven" Sauerstoff ein. Die zwei Karbonate waren jedoch von den gebrauchten Salzen die am feinsten gepulverten.

Destillat kondensiert sich als eine rote Flüssigkeit; sobald diese übergegangen ist, erscheint das Destillat annähernd oder völlig stabil. Noch wirksamer kann die Beimischung durch Umkristallisieren des Jodoforms aus Äthylalkohol beseitigt werden.

Das chemische Charakteristikum der Reaktion ist — worauf wir am meisten Gewicht legen —, dass zur Freimachung von Jod Sauerstoff erforderlich ist, dass also der Vorgang höchstwahrscheinlich ein Oxydationsprozess ist, und dass dieser, wie viele Oxydationsvorgänge, unter gewöhnlichen Umständen und bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart von Licht erfolgt.

Die Reaktion ist so einerseits ein empfindliches Reagens auf Sauerstoff, anderseits liefert sie eine bequeme Methode für die Messung der chemischen Aktivität verschiedener Strahlen. Wir fanden, dass Spuren von Sauerstoff, die nach einstündigem Durchleiten von Kohlendioxyd durch das Chloroform und über das Jodoform zurückgeblieben waren, genügten, eine merkliche Änderung des Farbtones hervorzubringen.

Die schöne Purpurfarbe, welche das in Freiheit gesetzte Jod andern Lösungsmitteln als Alkohol erteilt, bietet ein einfaches Mittel für Messungen, indem man eine Jodlösung bestimmter Konzentration in Chloroform als Vergleichsflüssigkeit herstellt und die zu prüfende Lösung damit vergleicht.

Wenn die Reaktion einmal begonnen hat, schreitet sie auch in absoluter Dunkelheit eine Zeit fort und bleibt dann stehen. Lässt man z. B. Licht auf die Röhre fallen, bis die Lösung eine schwache Purpurfärbung angenommen hat, und bringt darauf die Röhre ins Dunkle, so vertieft sich der Farbton noch in gewissem Betrage. Bei Wiederbelichtung beginnt der Vorgang von neuem.

Wirkung der Strahlung von Radium.

Wir wandten 5 mg reines Radiumbromid an, das von Buchler & Co. in Braunschweig bezogen war, und fanden, dass eine Lösung von Jodoform in Chloroform schon tief purpurn gefärbt wurde, als das Reagensrohr mit der Lösung auf die Glimmerplatte gestellt wurde, welche das Radiumsalz bedeckte. Hieraus geht hervor, dass die aktiven Strahlen Glimmer und Glas durchdringen.

Auch Pappe wird von diesen Strahlen durchdrungen. Wir brachten Röhren mit Lösung von Jodoform in Chloroform unter eine Papphülse und liessen sie hierin 60 Stunden stehen, wobei keine Änderung auftrat; brachten wir die Hülse über das Radiumsalz, so wurde die Flüssigkeit in zehn Minuten purpurfarben.

Aus den folgenden Gründen glauben wir, dass die aktiven Strahlen vom Radium völlig verschieden von den aktiven Lichtstrahlen sind.

Die aktiven Strahlen des Sonnenlichtes werden vollständig zurückgehalten durch eine undurchlässige Schicht von Lampenruss auf der Versuchsröhre, durch schwarze Pappe, Aluminium, kurz, durch irgend eine für sichtbare Lichtstrahlen undurchsichtige Substanz. Die aktiven Strahlen des Radiums dagegen durchdringen Lampenruss, schwarzes Tuch oder Pappe und Aluminiumschichten von 1 mm Dicke ohne messbaren Verlust.

Gewöhnliches gelbes Gaslicht sendet, wie wir fanden, aktive Strahlen in genügender Menge aus, um Jodoform in Chloroformlösung auf 30 cm Entfernung in einigen Minuten zu verfärben, sogar dann, wenn das Reagensrohr zur Vermeidung von Erhitzung mit einem Wassermantel umgeben wird. Es liegt mithin kein Grund vor, anzunehmen, dass die mit Licht verbundene Aktivität verschieden von der gewöhnlichen chemischen Aktivität des Lichtes sei.

Die Radiumstrahlen, welche die Umwandlung hervorbringen, wurden durch Messung des Einflusses identifiziert, welchen zwischengeschaltete Schirme auf die zur Erzeugung eines bestimmten Vergleichsfarbtones in 1 ccm einer Jodoformlösung in Chloroform notwendige Zeit ausüben.

Ein Vergleich des unbeschirmten und beschirmten Radiumsalzes (um die α-Strahlen vollständig zu entfernen) zeigte keinen Unterschied, so dass also die α-Strahlen unbeteiligt sind.

Hiernach richteten wir unser Augenmerk auf die β- und γ-Strahlen mit grösserm Durchdringungsvermögen. Ein verkorktes Reagensrohr wurde in konstanter Entfernung (ungefähr 3 mm) vom Radiumsalz aufgehängt und bei verschiedenen Versuchen durchweg gebraucht. Für jede Messung wurde 1 ccm der Vergleichslösung angewandt. Bei diesen Versuchen wirkte die Wand des Versuchsrohres immer als Schirm.

Die zur Erreichung der Vergleichsfarbe nötigen Zeiten waren folgende:

	Minuten			Mittel
1. Radium unbedeckt	13	12	13	12·6
2. Dünne Glimmerschicht	11	12·5	12	11·8
3. Dünne Glimmerschicht und Schicht Schreibpapier	12	—	—	12·0
4. Glas, 0·5 mm	15	14·5	14·5	14·8
5. Aluminium, 1 mm dick	15·5	15·5	15·5	15·5
6. Bleiplatte, 2 mm dick	zwischen 200—250			225·0
7. Vier Bleiplatten, jede 2 mm dick[1])	unter 1000			< 1000

[1]) In diesem Falle war natürlich die Entfernung zwischen Radiumsalz und der Lösung vergrössert worden, um dem Schirme Platz zu schaffen.

Professor Rutherford war so freundlich, die schwächende Wirkung der angewandten Schirme in grober Annäherung zu messen. Die Nummern 2, 3, 4 und 5 hielten sämtliche α-Strahlen auf. Nr. 6 hielt 80% der β-Strahlen auf und liess die γ-Strahlen hindurchgehen. Nr. 7 hielt praktisch alle β-Strahlen zurück und gewährte nur den γ-Strahlen den Durchgang.

Die klare Schlussfolgerung hieraus ist, dass die beschriebene Einwirkung hauptsächlich durch die β-Strahlen hervorgerufen wird — das heisst durch den Strom negativer Elektronen. Anderseits geht aus der Tatsache, dass vier Schirme von Blei die Einwirkung noch nicht völlig aufhoben, sicher hervor, dass die stark durchdringungsfähigen γ-Strahlen auch chemisch aktiv sind.

Da man die γ-Strahlen als identisch mit den Röntgenstrahlen — d. h. als Ätherimpulse — ansieht, so wurde auch die Einwirkung der letztern untersucht, indem wir denselben die Röhren mit der Jodoformlösung, eingeschlossen in lichtdichte Papphülsen, aussetzten. Die Röntgenstrahlen erwiesen sich als aktiv; die Lösungen waren am Schlusse von 15 Minuten purpurfarben.

Ein genauer Vergleich der relativen Wirksamkeit von Licht, Radiumstrahlen und Röntgenstrahlen kann nicht unternommen werden, aber die Versuche zeigen, dass Licht am stärksten aktiv ist. Der Unterschied erscheint sehr gross. Die starke und oftmals tödliche physiologische Wirkung von Radiumstrahlen muss daher vor der Hand mehr durch ihre grosse Durchdringungsfähigkeit, als durch die Tatsache bedingt angesehen werden, dass sie eine neue oder sehr starke Einwirkung ausüben. Sie erreichen Teile, die durch eine undurchdringliche Oberhaut gegen Lichtwellen geschützt sind. In dieser Hinsicht betrachtet, kann die Färbung der menschlichen Haut bei den tropischen Rassen und bei dem Sonnenlicht ausgesetzten Personen als ein verstärkter Schutz der innern Gewebe angesehen werden, welcher Schutz durch gesteigerte Undurchlässigkeit der Epidermis für Lichtstrahlen zustande kommt.

Der eine von uns hat bereits gezeigt, dass die α-Strahlen den physikalischen Zustand von kolloidalen Lösungen stark verändern[1]. Sind die kolloidalen Teilchen elektrisch negativ, so wirken die α-Strahlen koagulierend; sind sie dagegen elektrisch positiv, so wirken sie lösend, d. h. die Strahlen vermindern die durchschnittliche Grösse der Teilchen.

Als eine vorläufige Grundlage für die Untersuchung der physio-

[1] Journ. of Physiol. **29**, 29 (1903).

logischen Wirkung der Radiumstrahlen können wir darum den Satz aussprechen, dass die α-Strahlen den physikalischen Zustand der lebenden Materie, die β- und γ-Strahlen aber chemische Vorgänge, namentlich vielleicht Oxydationsvorgänge in den Geweben, beeinflussen.

Es erscheint hier angebracht, in kürze die Fälle chemischer Zersetzung durch Radium anzuführen, die bisher beschrieben worden sind.

Berthelot[1]) gibt folgende Beispiele: Jodsäure wird mit Freimachung von Jod durch Strahlen des Radiums und durch das Licht zersetzt. Abweichend von der Bildung von freiem Jod aus Jodoform erfolgt der Vorgang sehr langsam; erst nach 14 Tagen ist freies Jod deutlich nachzuweisen. — Salpetersäure bildet Dämpfe salpetriger Säure, wenn sie von Radiumstrahlen oder vom Licht getroffen wird.

Becquerel[2]) erwähnt den Fall von Merkurichlorid, das in Gegenwart von Oxalsäure durch Lichtstrahlen und durch Radiumstrahlung zersetzt wird.

---

[1]) Compt. rend. **133**, 659 (1901).
[2]) Compt. rend. **133**, 709 (1901).

Zur Theorie katalytischer Reaktionen.

Von

Hans Euler.

I.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Mitteilung über: „Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur", kommt Herr K. Kullgren zu dem Resultat, es sei in derselben „wohl zum ersten Male nachgewiesen worden, wie die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur der Hauptsache nach auf eine Änderung der Dissoziationsverhältnisse der reagierenden Körper zurückgeführt werden kann".

Ich möchte in folgendem kurz den Inhalt und die Ableitung dieses Satzes richtig stellen.

Meiner Arbeit[2]): „Zur Theorie katalytischer Reaktionen", habe ich das Prinzip vorangestellt: Die chemischen Katalysen beruhen auf der Konzentrationsänderung einer oder mehrerer derjenigen Molekelarten, durch welche die (nicht beschleunigte) Reaktion vor sich geht, d. h. — bei Anwendung der elektrochemischen Prinzipien auf das Gesamtgebiet der Chemie — auf der Vermehrung (oder Verminderung) der in die Reaktion eingehenden Ionenarten.

Hiervon ausgehend, habe ich den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermassen entwickelt:

„Arrhenius hat seine an ausserordentlich reichhaltigem Material geprüfte Temperaturformel:

$$\varrho_t = \varrho_{t_0} e^{A(T_1 - T_0) T_1 T_0}$$

aus der bekannten van't Hoffschen Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

abgeleitet, welche integriert lautet:

$$K_t = K_{t_0} e^{q(T_1 - T_0) : 2 T_1 T_0}.$$

In der Arrheniusschen Gleichung ist also $A = q / 2$ gesetzt, und Arrhenius hat A gedeutet als die halbe Umwandlungswärme des inaktiven Rohrzuckers in aktiven."

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 701 (1903). [2]) Diese Zeitschr. **36**, 644 (1901).

„Nimmt man nun an, dass nur die elektrolytisch dissoziierten Molekeln reagieren, so fällt der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit demjenigen auf die Dissoziationskonstante der Komponenten zusammen. Und zwar ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit natürlich um so grösser, je grösser der relative Zuwachs der Dissoziationskonstanten ist. Für eine (praktisch) vollständig verlaufende bimolekulare Reaktion, wie z. B. die Inversion des Rohrzuckers, kommen also die Dissoziationswärmen der beiden Komponenten, Rohrzucker und Wasser, in Betracht. Es muss also die Konstante A der Arrheniusschen Formel durch die Gleichung gegeben werden:

$$A = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2}, \tag{I}$$

wo Q die Dissoziationswärmen bedeutet."

„Wie erwähnt, ist für die Inversion angenähert[1]):

$$A = 12800 = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2} = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + 13600}{2}. \tag{II}$$

Hieraus folgt $Q_{\text{Rohrzucker}} = 12000$ Kal. Für die Dissoziationswärme des Rohrzuckers ergibt sich also sehr nahe der gleiche Wert wie für die Dissoziationswärme des Wassers. Da nun die Dissoziationskonstante des Rohrzuckers und deren Änderung mit der Temperatur nicht gemessen ist, so ist leider eine strenge Prüfung der Formel noch nicht möglich. Indessen scheint mir die Grössenordnung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkenswert[2])."

[1]) Loc. cit. ist auch die Dissoziationswärme mit K bezeichnet. Wenn auch in diesem Fall Missverständnisse ausgeschlossen sind, ist doch für die Dissoziationswärmen besser Q einzusetzen.

[2]) Herr Kullgren resumiert den Inhalt seiner Schrift so:

„Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur kann nun auf thermodynamischem Wege behandelt werden. Für die Dissoziationskonstante des Rohrzuckers gilt die van't Hoffsche Formel:

$$\frac{d \log_{\text{nat}} K_R}{dT} = \frac{q_1}{2T^2},$$

wo q_1 die Dissoziationswärme des Wassers ist, und für die Dissoziationskonstante des Wassers ebenso:

$$\frac{d \log_{\text{nat}} K_W}{dT} = \frac{q_2}{2T^2},$$

wo q_2 die Dissoziationswärme des Wassers ist.

Wir erhalten also:

$$\frac{d \log_{\text{nat}} K_R K_W}{dT} = \frac{q_1 + q_2}{2T^2}.$$

Wird dann für die Änderung in kinetischer Hinsicht (welche für alle Körper in verdünnten Lösungen gleich gross sein dürfte, korrigiert, so kann also aus q_1 und q_2 die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erhalten werden.

Herr Kullgren setzt nun bei der, wie ersichtlich, völlig analogen Wiedergabe meiner obigen Gleichungen auch für $Q_{\text{Rohrzucker}}$ einen Zahlenwert ein, welchen er aus den Messungen von Madsen über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur[1]) entnimmt.

Die Bedeutung der beiden Konstanten und die Grundlagen der Gleichung (II) scheinen aber Herrn Kullgren nicht klar geworden zu sein. Die nach den Messungen von Madsen aus der Hydrolyse des Natriumsaccharats berechneten Konstanten sind nämlich die Dissoziationskonstanten des Rohrzuckers als Säure, also ist in diesem Fall:

$$K = \frac{[C_{12}H_{21}'O_{11}][H^{\cdot}]}{[\text{undiss. } C_{12}H_{22}O_{11}]},$$

wenn mit [ ] die Konzentrationen bezeichnet werden.

Dass nun der „aktive" Rohrzucker nicht der nach diesem Schema dissoziierte Anteil des gesamten Rohrzuckers sein kann, geht schon aus der allgemein bekannten Tatsache hervor, dass die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in alkalischer Lösung, wo also die Konzentration der Saccharoseanionen gegenüber der neutralen wässerigen Lösung enorm vergrössert ist, eben ausserordentlich klein ist[2]), wie in reinem Wasser.

Ferner wird aber durch Zusatz von Säuren zu Rohrzuckerlösungen die Inversionsgeschwindigkeit bedeutend vergrössert, während aus den Prinzipien der Dissoziationstheorie folgt, dass diejenige Dissoziation, deren Konstante Herr Kullgren eingeführt hat, durch Säuren, wie HCl u. a., bis zum Verschwinden zurückgedrängt wird. Es dürfte also jede weitere Diskussion über die erwähnte Kullgrensche Arbeit überflüssig sein.

II.

Es kommen vielmehr für die Inversion des Rohrzuckers zwei andere Ionenspaltungen in Betracht. Diejenige, bei welcher der Rohrzucker wie ein Salz in ein organisches Anion und ein organisches Kation, also ein Lävulose- und ein Dextroseion zerfällt, und diejenige, bei welcher der Rohrzucker als Base in das Kation $C_{12}H^{\cdot}{}_{21}O_{11}$ und OH' zerfällt, bezw. bei Gegenwart von beispielsweise HCl in das Kation $C_{12}H^{\cdot}{}_{21}O_{10}$ und Cl'. Es ist natürlich von vornherein schwer zu entscheiden, welche der beiden Dissoziationen die totale Inversionsgeschwindigkeit bestimmt.

Die erstere Dissoziation ist früher[3]) näher besprochen worden.

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 290 (1901).

[2]) Soweit anderweitige Zersetzung vermieden wird, geht die Inversion noch langsamer als in reinem Wasser.

[3]) Diese Zeitschr. **36**, 641 (1901).

Zu der einfachsten Deutung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren, z. B. *HCl*, kommt man auf Grund meines für die Katalysen gegebenen Prinzips unter der Annahme, dass die Konzentration der Saccharosekationen die Inversionsgeschwindigkeit bedingt, dass es also diese Ionen sind, welche die Inversion erleiden.

Setzen wir in erster Annäherung die Konzentration dieser Ionen gleich der Konzentration des Saccharosesalzes dieser Säuren, so können wir die bekannte Gleichung verwenden, welche für die Hydrolyse des Salzes einer starken Säure mit einer schwachen Base gilt:

$$K[\text{Salz}] = [\text{Säure}][\text{Base}],$$

und es ergibt sich daraus das (für verdünnte Lösungen gültige) Resultat, dass die Konzentration des Saccharosesalzes (z. B. des Saccharosechlorids) proportional ist der Konzentration der Säure. Es folgt hieraus die Proportionalität zwischen der Konzentration der reagierenden Rohrzuckermolekeln und der Konzentration der (starken) Säure, entsprechend der für grosse Verdünnungen nachgewiesenen Proportionalität zwischen der Konzentration der Wasserstoffionen und der Inversionsgeschwindigkeit. Die Neutralsalzwirkung ist dann dem Einfluss der Neutralsalze auf die Hydrolyse der Saccharosesalze zuzuschreiben.

Ich bin damit beschäftigt, den bis jetzt noch unbekannten Einfluss der Neutralsalze auf Hydrolysen zu messen. An die Mitteilung dieser Untersuchung soll die eingehendere Entwicklung der obigen Beziehungen[1]) geknüpft werden, welche nunmehr eine einwandfreie Beschreibung der Rohrzuckerkatalyse zu gestatten scheinen.

---

[1]) Dieselben lassen sich ohne weiteres auf die Katalyse der Ester übertragen.

Stockholms Högskola, Physik. Institut, August 1903.

Löslichkeit und Korngrösse.

Erwiderung an Herrn Prof. F. Kohlrausch.

Von

G. A. Hulett.

(Mit 2 Figuren im Text.)

In einer Mitteilung: „Über gesättigte wässerige Lösungen schwerlöslicher Salze"[1]), bezweifelt Herr Kohlrausch das Bestehen einer Beziehung zwischen Konzentration und Korngrösse, obwohl Ostwald[2]) und ich[3]) schon konstatiert haben, dass die Löslichkeit eines Stoffes grösser wird, wenn die Partikelchen kleiner werden. Deswegen scheint es mir angemessen, auf die frühern Messungen hinzuweisen, und einige weitere beizufügen.

Es ist schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass **eine normal gesättigte Lösung**[4]) eine solche ist, die im Gleichgewicht mit einer ebenen Fläche des festen Stoffes ist. Um eine normal gesättigte Gipslösung herzustellen, bedeckt man den Boden eines Kolbens mit gröbern Gipsplatten, und nach vorherigem, gründlichem Auswaschen setzt man Leitfähigkeitswasser hinzu, bis der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt ist. Der Kolben wird in einen Thermostaten eingesenkt und das Wasser mittels eines Schultzschen Rührers[5]) (etwa 60 Umdrehungen die Minute) in Bewegung über den Gipsplatten erhalten. Unter diesen Umständen werden die Platten durch das Rühren gar nicht gestört. Diese Vorsichtsmassregeln erweisen sich als durchaus nötig, weil sonst die Gipsplatten sich zerreiben würden. Dadurch können Werte entstehen, die um 5 % zu hoch sind[6]).

Arbeitet man nach der obigen Vorschrift, so beobachtet man, dass die Leitfähigkeit der Gipslösung sich während anderthalb Stunden bei 25° vermehrt, und nachher sie einen ganz konstanten Wert ergibt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 199 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 385 (1901). [4]) Loc. cit. 390.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **1896**, 2883.
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 676 (1902).

Nach vielen Messungen, die mit ganz verschiedenen Materialien und Apparaten ausgeführt worden sind, ergibt sich die Leitfähigkeit einer solchen Gipslösung bei 25° zu $\lambda_{25} = 0.002208$ Ohm^{-1} cm^{-1}. Die aufs sorgfältigste ausgeführte Analyse dieser Lösungen zeigt eine Konzentration von 15·30 Millimolen Gips pro Liter.

Bringt man nun in denselben Kolben mit denselben Gipsplatten eine Gipslösung, die konzentrierter ist als 15·3 Millimole l^{-1}, und rührt man die Lösung über den Gipsplatten um, genau wie oben angegeben, so wird die Konzentration kleiner, und nach etwa zwölf Stunden wird die Leitfähigkeit wieder konstant ($\lambda_{25} = 0.002208$). Die Analyse ergibt wiederum eine Konzentration von 15·30 Millimolen pro Liter. **Dasselbe Gleichgewicht ist also von beiden Seiten aus erreicht worden.** Fügt man aber dieser normal gesättigten Lösung fein gepulverten Gips[1]) zu, so beobachtet man eine starke Vermehrung der Leitfähigkeit, die bald einen maximalen Wert erreicht. Unter Umständen steigt sie vom Wert 0·002208 bis auf den Wert 0·002570 Ohm^{-1} cm^{-1}[2]). Dann sinkt sie, zuerst schnell, nachher immer langsamer, und endlich ergibt sie beinahe denselben konstanten Wert wie früher. Nach neun Tagen habe ich den Wert 0·002210 beobachtet. Der fein gepulverte Gips setzt sich mit der Zeit immer schneller zu Boden. Unter dem Mikroskop beobachtet man sogar, dass die allerkleinsten Partikelchen gänzlich verschwunden sind.

Eine weitere auf gleiche Weise hergestellte Lösung wurde durch Asbest filtriert, um die Gipspartikelchen zu entfernen. Das Filtrat war ganz klar, zeigte aber eine um 13·2 % grössere Konzentration als die normal gesättigte Lösung, und während mehrerer Tage blieb die Leitfähigkeit unverändert.

250 ccm normal gesättigter Lösung wurden mit 3 g fein gepulvertem Gips in eine Flasche gefüllt und die milchige Flüssigkeit in Reagensgläser gefüllt, die zugeschmolzen und dann auf den Schüttelapparat in den Thermostaten gebracht und langsam rotiert (eine Drehung pro Minute) wurden. Von Zeit zu Zeit wurde ein Röhrchen herausgenommen und der Inhalt auf die Leitfähigkeit untersucht.

Zeit vom Anfang	Leitfähigkeit
1/2 Stunde	0·002460
3 Stunden	0·002360
6 „	0·002269

[1]) Der Gips wurde in einem sorgfältig gereinigten Achatmörser äusserst fein zerrieben. Es wurde sehr dafür gesorgt, lösliche Salze fern zu halten.

[2]) Diese Zeitschr. **37,** 393 (1901).

Zeit vom Anfang	Leitfähigkeit
20 Stunden	0·002260
30 „	0·002240
48 „	0·002233

Nach dieser Zeit blieb die Leitfähigkeit etwa konstant, der Motor wurde abgestellt und die Röhren im Bade gelassen, nur dann und wann umgekehrt.

Nach weitern 168 Stunden war die Leitfähigkeit 0·002210, das ist nur 0·5 mm verschieden vom Anfangspunkt, was anzeigt, dass das Gleichgewicht praktisch wieder hergestellt war[1]).

Das fein zerriebene Gipspulver, welches zu der normal gesättigten Lösung hinzugesetzt wurde, enthielt Partikelchen von ganz verschiedener Grösse. Nur wenige hatten einen Durchmesser von 8 μ; die meisten aber waren sehr klein, von den kleinsten Pünktchen bis zu 0·5 μ, im Durchschnitt etwa 0·3 μ.

Das Pulver aber aus einem der oben erwähnten Röhren hatte nach dem Rotieren ein ganz anderes Aussehen. Die kleinsten Partikelchen waren von fast gleichem Durchmesser, etwa 2·0 μ.

Die beobachtete Vermehrung der Konzentration von 15·3 bis 18·6 Millimole l^{-1}, also um rund 20%, falls man das fein zerriebene Gipspulver der normal gesättigten Lösung hinzusetzt, kann nicht von Verunreinigungen herrühren, weil sonst die Leitfähigkeit der Lösung späterhin nicht abnehmen würde. Parallel mit dieser Verminderung der Konzentration geht das Verschwinden der allerkleinsten Partikelchen.

Es schien mir nun ratsam, weitere Messungen mit Gips auszuführen, und zwar statt das fein zerriebene Gipspulver der normal gesättigten Lösung hinzuzufügen, wurde dasselbe reinem Wasser hinzugesetzt, wie es beim gewöhnlichen Verfahren geschieht.

Es wurden also 10 g fein zerriebener Gips zu 100 ccm Wasser ($\lambda = 10^{-6}$) gesetzt, welches in einem kleinen Erlenmeyerkolben bei 25° erhalten wurde. Der Gips war vorher bis 25° erwärmt, ehe er in den Kolben hineingebracht war. Durch den Stopfen waren kleine Platinelektroden geführt. Es folgt eine Reihe Leitfähigkeitsmessungen mit dieser Lösung. Während der Beobachtungszeit war der Kolben öfters mit der Hand geschüttelt worden.

Zeitabstände in Minuten nach dem Einbringen des Gipspulvers	Leitfähigkeit
1	0·002468
2	0·002407
3	0·002396

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 394 (1901).

Zeitabstände in Minuten nach dem Einbringen des Gipspulvers	Leitfähigkeit
5	0·002377
10	0·002371
45	0·002336
75	0·002318
110	0·002300
200	0·002291
350	0·002280

Das obige Experiment wurde an dieser Stelle unterbrochen. Es wurden weitere 10 g des feinzerriebenen Gipspulvers nochmals dem reinen Wasser zugesetzt, diesmals aber 200 ccm. Der maximale Wert der Leitfähigkeit war in diesem Fall kleiner und erst nach zwei Minuten erreicht. Der Versuch war in dem schon oben beschriebenen Erlenmeyerkolben ausgeführt, nur wurde ein mittels eines Motors getriebenes Rührwerk benutzt.

Zeit nach dem Einbringen des Gipspulvers	$\lambda_{25}.10^6$
3 Minuten	2304
20 „	2293
50 „	2285
1 Stunde 50 „	2275
2 Stunden 35 „	2242
19 „ 35 „	2223

Die frühern Versuche zeigten, dass der minimale Wert der Leitfähigkeit erst nach etwa zehn Tagen erreicht ist. Deswegen wurden 100 ccm der ganz klaren Flüssigkeit aus dem Kolben herausgenommen und in einen andern ähnlichen Kolben über Gipsplatten gesetzt und rotiert. Nach zehn Stunden war die Leitfähigkeit bis 0·002209 gesunken, welche der Leitfähigkeit der normal gesättigten Lösung praktisch gleich ist. Es ist dies auch ein weiterer Beweis dafür, dass der Gips keine messbaren Spuren von Verunreinigungen enthält. Deshalb muss man den Schluss ziehen, dass die beobachteten grössern Werte der Leitfähigkeit einer vergrösserten Löslichkeit des feinen Gipspulvers gegenüber den grössern Partikelchen zuzuschreiben ist.

Bei diesen letzten Versuchen sind die maximalen Leitfähigkeiten nicht so gross wie in dem Fall, dass man das fein zerriebene Gipspulver der normal gesättigten Lösung hinzusetzt. Ausserdem zeigte der Versuch mit 100 ccm Wasser einen grössern maximalen Wert der Leitfähigkeit als der Versuch mit 200 ccm Wasser, wie zu erwarten ist, weil die kleinsten Partikelchen die löslichern sind, und ausserdem weil sie eine grössere Oberfläche besitzen als die grössern Partikelchen. Sie

müssen sich also zuerst lösen. Dann besteht aber das Gleichgewicht zwischen Lösung und den grössern Partikelchen.

Herr Kohlrausch[1]) benutzte 10 bis 20 g gepulverten Gips, welcher zwei- bis viermal ausgewaschen wurde, ehe er in Verwendung kam, um seine gesättigten Lösungen herzustellen. Wie man sieht, verschwinden eben die allerkleinsten Partikelchen durch das Lösen und Auswaschen. Es ist daher nicht überraschend, dass Herr Kohlrausch einen Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit nicht beobachtet hat. Seine Leitfähigkeitswerte stimmen gut überein mit den Werten, die ich für die normal gesättigten Gipslösungen bekommen habe, ausser den Werten in der Nähe 0°, welche etwa 5% zu hoch ausfallen.

Folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Kohlrauschschen Werte[1]) mit den Werten für die normal gesättigten Lösungen.

	Kohlrausch	Normal gesättigte Gipslösungen
t	$K_t \cdot 10^6$	$K_t \cdot 10^6$
— 1·00°	1055	982
+ 0.50	1095	1054
+ 0·52	1101	1055
+ 9·90	1487	1482
+ 9·98	1489	1486
14·56	1709	1714
18·16	1889	1889
18·28	1893	1894
25·18	2223	2216
25·12	2219	2213
31·67	2522	2520
31·31	2495	2503

Die Werte von 10 bis 30° sind aus meiner Abhandlung: „Gesättigte Gipslösung als Basis für Leitfähigkeit"[2]), berechnet worden, während die Werte um 0° neu bestimmt worden sind (siehe unten).

Die Kohlrauschschen Werte in der Nähe von 0° sind bedeutend grösser als die Leitfähigkeiten bei 0°, die Allen und ich[3]) beobachtet haben. Die normal gesättigte Lösung ergab bei 0°: $\lambda_0 = 0{\cdot}001050$[4]). Unsere Versuche wurden in einem grössern Thermostat ausgeführt, welcher mit zerstossenem Eis beschickt wurde. Es war angenommen, dass die Temperatur konstant bei 0° blieb. Ich habe soeben diese Versuche sorgfältig wiederholt.

[1]) Kohlrausch, loc. cit. 230.

[2]) Diese Zeitschr. **42**, 578 (1903).

[3]) Solubility of Gypsum, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**, 674 (1902).

[4]) Der in der zitierten Abhandlung gedruckte Wert ($\lambda_0 = 0{\cdot}000945$) ist fehlerhaft, wie aus einer Neuberechnung der ursprünglichen Ablesungen hervorgeht.

Man versieht einen Erlenmeyerkolben (1 Liter) (Fig. 1) mit einem gut verschliessenden Korkstopfen, der mit einem Messingrohr (*a*) versehen ist, durch welches ein schmäleres Messingrohr (*b*) geführt wird. Letzteres trägt ein Schnurrad (*c*). Der Glasstab eines Schultzschen Rührers (*d*) passt dicht in das Rohr (*b*) hinein, so dass der Rührer sich bequem in beliebiger Höhe adjustieren lässt. Ein derart eingerichteter Rührer arbeitet tadellos, dagegen ist dies mit Glasführungen nicht der Fall. Ein genau kontrolliertes Thermometer (*e*) wird auch durch den Korkstopfen geführt, um die Temperatur der Flüssigkeit möglichst genau anzugeben. Auf den Boden des Kolbens bringt man grosse dünne Gipsplatten bis zu etwa 1 cm Höhe.

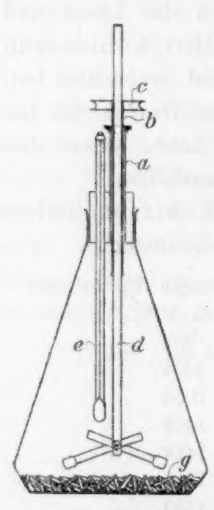


Fig. 1.

Man setzt diesen Apparat auf einen niedrigen Dreifuss in einen etwa 60 Liter fassenden Thermostat. Um den Kolben herum packt man fein zerstossenes Eis bis auf den obern Rand. Gegen Wärmeaustausch mit der umgebenden Luft schützt man den Kolben oben mit Filz, durch welchen das Thermometer und der Rührer hinausragen.

Der Eispunkt wurde nach der Beckmannschen Methode mit einem $^1/_{100}{}^0$ Beckmannschen Thermometer vor und nach jedem Versuch sehr genau bestimmt, unter Berücksichtigung etwaiger Korrekturen für den herausragenden Faden.

600 ccm Leitfähigkeitswasser ($\lambda_{25} = 1{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$) wurden in den Kolben auf die Gipsplatten gegossen. Nach vier Stunden ohne Rühren war die Temperatur bis $+\,0{\cdot}8^0$ gesunken. Während einer Stunde wurde gerührt, und die Temperatur im Kolben war $+\,0{\cdot}3$. Zu dieser Zeit ergab sich die Leitfähigkeit, $\lambda_{0\cdot3} = 0{\cdot}000964$. Nach weiterm anderthalbstündigem Rühren war $\lambda = 0{\cdot}001033$, und nach $7^1/_2$ Stunden zeigte sich $\lambda = 0{\cdot}001032$. Weil sich etwas Wasser vom schmelzenden Eis am Boden des Thermostats ansammelte, so blieb immer die Temperatur etwas über 0^0. Dieses Wasser wurde nunmehr durch einen Gummischlauch weggeführt. Erst dann sank die Temperatur im Kolben bis auf genau 0^0. Solange das Wasser in Berührung mit dem Eis blieb, war die Temperatur immer um einige Hundertstelgrade über Null. Führt man aber das Wasser vom schmelzenden Eis beständig weg, so bleibt die Temperatur innerhalb des Kolbens bis $+\,0{\cdot}002^0$ konstant, sogar wochenlang.

Die Lösung über den Gipsplatten wurde nunmehr weggegossen und

wiederum reines Wasser von 0° zugesetzt und umgerührt, etwa 60 Umdrehungen die Minute. Nach drei Stunden ergab sich $\lambda_0 = 0{\cdot}001\,030$; nach 15 Stunden wurde ganz derselbe Wert beobachtet. Jetzt wurde die Lösung sorgfältig analysiert. Die gelöste Stoffmenge ergab sich zu 12·90 Millimole Gips pro Liter.

Um ganz sicher zu sein, dass das Gleichgewicht im vorigen Fall völlig erreicht war, habe ich eine konzentriertere Gipslösung auf die Weise hergestellt, dass reines Wasser über Gipsplatten bei 25° rotiert wurde, bis sich die Leitfähigkeit $\lambda_{25} = 0{\cdot}002\,208$, also entsprechend 15·30 Millimolen Gips pro Liter, ergeben hatte, eine Lösung also, die 18·4% konzentrierter ist als im letzten Fall. Diese Lösung wurde nun in den Kolben über die Gipsplatten gebracht und rotiert bei 0° mit folgenden Resultaten:

Zeit	λ_0
Anfang	0·001187
nach 9¼ Stunden	0·001087
45 „	0·001040
72 „	0·001033

Nun sind die Gleichgewichtswerte von der ungesättigten Seite aus, $\lambda_0 = 0{\cdot}001\,030$, Analyse = 12·90 Millimole pro Liter, von der übersättigten Seite aus, $\lambda_0 = 0{\cdot}001\,033$, Analyse = 12·96 Millimole pro Liter. Diese Zahlen lassen erkennen, dass das Gleichgewicht wirklich erreicht worden ist. Für die normal gesättigte Gipslösung gilt also $\lambda_0 = 0{\cdot}001\,030$. Herr Kohlrausch bekommt den Wert $\lambda_0 = 0{\cdot}001\,081$ (Durchschnittswert aus drei seiner Messungen auf 0° durch Extrapolation berechnet). Der Kohlrauschsche Wert ist also um rund 5% zu hoch.

Diese Leitfähigkeiten sind alle in einem Arrheniusschen Leitfähigkeitsgefäss gemessen, genau wie bei meiner frühern Mitteilung[1]) angegeben. Der Kapazitätsfaktor des Gefässes ist zu verschiedenen Zeiten mit $^1/_{50}$-, $^1/_{100}$-norm. usw. *KCl*, und mit Gipslösung, die bei 25° gesättigt war ($\lambda_{25} = 0{\cdot}002\,208$) sehr genau bestimmt worden. Bei jedem Versuch wurde die Temperatur aufs genaueste kontrolliert. Bei jeder Messung wurden wenigstens drei verschiedene Stöpselwiderstände benutzt, und die aufeinanderfolgenden Messungen wurden nach beträchtlichen Zeitintervallen ausgeführt.

Der Gips, welcher bei den Versuchen angewendet wurde, stammte aus Wyoming, U. S. A, und er sah ganz durchsichtig aus. 10 g dieses Exemplars wurden in Salpetersäure (1 : 4) gelöst und mit $AgNO_3$ geprüft. Keine Spuren von Chlor liessen sich nachweisen, auch nicht

[1]) Diese Zeitschr. 42, 581 (1903).

nach längerer Zeit. Ein anderes Exemplar aus Utah, U. S. A., ergab eine Opaleszenz, als es mit $AgNO_3$ geprüft wurde. Zu genau derselben Menge der Salpetersäure, welche bei diesem Versuch angewendet wurde, musste man 2 ccm $^1/_{500}$-normalen HCl hinzusetzen, um dieselbe Opaleszenz zu bekommen. Der Gips enthielt etwa 1·4 Teile Chlor auf 100 000 Teile Gips. Andere Verunreinigungen konnten garnicht nachgewiesen werden. Daraus folgt, dass Gips ein äusserst reiner Naturstoff ist.

Bei seinen Mitteilungen über $BaSO_4$[1]) hat Herr Kohlrausch die Präparate $2^1/_2$ Jahre lang unter Wasser stehengelassen, und dann beobachtete er ganz dieselbe Leitfähigkeit als vor dieser Zeit. Seine ersten Versuche dauerten aber länger als einen Monat, und während dieser Zeit wurden die Präparate öfters gewaschen. Weil diese Leitfähigkeitsmessungen vor und nach dieser Zeit von $2^1/_2$ Jahren übereinstimmend ausfallen, zieht Herr Kohlrausch den Schluss, dass es gar keine Beziehung zwischen Korngrösse und Löslichkeit gibt, sonst würden die kleinern Partikelchen, der Theorie nach, zugunsten der grössern verschwinden.

Meine frühern Versuche[2]) zeigten, dass wenn man fein zerriebenes $BaSO_4$ einer normal gesättigten $BaSO_4$-Lösung hinzusetzt, die Leitfähigkeit um 80% zunimmt, dann abnimmt und nach 24 Stunden wieder den normalen Wert hat.

Die ersten Versuche des Herrn Kohlrausch dehnten sich über zwei Monate aus. Während dieser Zeit würden die Partikelchen vom kleinern Durchmesser als 1 bis 2 μ schon verschwinden. Nun üben die Partikelchen vom Durchmesser 2 μ auf die grössten einen unmessbar kleinen Einfluss in der Löslichkeit aus, während Partikelchen von kleinerem Durchmesser als 2 μ einen sehr starken Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Daher ist der Schluss des Herrn Kohlrausch, „die Tatsache, dass die Präparate nach $2^1/_2$ jährigem Aufbewahren unter Wasser keinen kleinere Zahlen erkennen lassen, spricht nicht für die Richtigkeit . . .“[3]), nicht stichhaltig.

Bei meiner frühern Arbeit über $BaSO_4$ habe ich das $BaSO_4$ auf die Weise hergestellt, dass $^1/_{20}$-norm. $BaCl_2$- zu $^1/_{20}$-norm. H_2SO_4-Lösung bei 100° hinzugesetzt wurde. Es wurde dafür Sorge getragen, dass die Korngrösse der niedergeschlagenen $BaSO_4$-Partikelchen gross war. Dann wurde das Präparat im Achatmörser sehr fein zerrieben und wieder

[1]) Kohlrausch, loc. cit. 227.

[2]) Diese Zeitschr. **37**, 398 (1901).

[3]) Kohlrausch, loc. cit. 227 Fussnote.

mit Leitfähigkeitswasser behandelt, bis es wiederum grobkörnig war[1]). Aus meinen Versuchen geht klar hervor, dass es unmöglich ist, auf gewöhnliche Weise chlorfreies $BaSO_4$ aus $BaCl_2$ zu bekommen. Sogar $^1/_{1000}$-norm. Lösungen von $BaCl_2$ und H_2SO_4 ergeben einen Niederschlag, der nachweisbare Spuren von Chlor[2]) enthält. Wenn man H_2SO_4 zu $BaCl_2$ hinzusetzt, so bekommt man einen noch unreinern Niederschlag. Auch wenn man $BaCl_2$ zu H_2SO_4 in der Kälte hinzugibt, ist das Präparat unreiner als das bei 100° niedergeschlagene $BaSO_4$. Jetzt werden sehr verdünnte Lösungen von $Ba(OH)_2$ und H_2SO_4 bei 100° sehr langsam vermischt. Natürlich wird dabei CO_2 fern gehalten. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag hat fast genau die äussern Eigenschaften von feinem Sand. Unter dem Mikroskop zeigen sich schöne Kriställchen, die alle ganz durchsichtig sind. Viele haben einen Durchmesser von über 10 μ, und alle sind grösser als 2 μ. Diese wurden erst mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, dann mit Leitfähigkeitswasser ($\lambda = 1.10^{-6}$) digeriert und einige der feinsten Partikelchen weggeschlämmt.

Ich besitze einen 250 ccm Platinkolben mit Hartgummistopfen, durch welchen die Platinstange eines Platinrührers geführt wird, der mit einem kleinen Motor getrieben wird. 200 ccm Leitfähigkeitswasser werden in den Platinkolben hineinpipettiert, und dann wird der Kolben in einen mit Glas bedeckten Thermostat eingebracht, dessen Temperatur bei 25° $\pm$ 0·05° konstant erhalten wird. Der Thermostat wird mit destilliertem Wasser gefüllt, und auf der Oberfläche schwimmt eine mit Natronkalk gefüllte Schale. Ich habe gefunden, dass die Leitfähigkeit des Wassers in dem Platinkolben bald konstant wird ($\lambda_{25} = 1{\cdot}26.10^{-6}$), und sie behält diesen Wert mehrere Tage lang. Dann werden einige Gramme des feuchten, gut ausgewaschenen $BaSO_4$ in den Kolben hineingetan, und der Rührer wird in Bewegung gesetzt. Die Leitfähigkeit nimmt während vier Stunden zu, dann bleibt sie beim Wert $\lambda_{25} = 4{\cdot}07.10^{-6}$ konstant, und am nächsten Morgen ergibt sich wieder derselbe Wert. Dann wurde noch 1 g vom feingepulverten $BaSO_4$ in die Platinflasche hineingebracht. Während sechs Minuten nahm die Leitfähigkeit immer zu, bis $\lambda_{25} = 4{\cdot}92.10^{-6}$ war, dann nahm sie langsam ab, bis der frühere Wert am nächsten Tag beinahe erreicht wurde.

Beim Wiederholen dieses Versuches ist ein Unfall passiert, indem etwas Glas in den Kolben hineinkam. Nun ist dieser Versuch soeben ausgeführt worden, und weitere Versuche müssen zur Zeit auf-

[1]) Es wird bald eine Mitteilung über das Problem von Okklusion folgen.

[2]) Dieses Präparat ergab den allerkleinsten Wert der Leitfähigkeit von sämtlichen auf verschiedene Weise hergestellten Präparaten: Diese Zeitschr. **37**, 400 (1901).

gegeben werden. Ich will später den Versuch wiederholen, und ich werde weitere Versuche anstellen, um die Leitfähigkeit von normal gesättigten Lösungen der verschiedenen schwerlöslichen Salze in dem oben beschriebenen Platinkolben zu bestimmen. Und besonders wird darauf achtgegeben, reine Stoffe und möglichst grosse Kristalle anzuwenden.

Um meine Lösungen zu verdünnen, benutzte ich immer eine Pipette, die mit einem Natronkalkrohr oben versehen ist (siehe Fig. 2). Eine dicke Schicht Baumwolle wirkt dabei als Staubfilter.

Herr Kohlrausch meint, es sei „besonders wichtig, dass man die Substanz in beliebig fein verteiltem Zustand anwenden darf" (loc. cit. 200). Um eine normal gesättigte Lösung zu bekommen, muss man aber in diesem Fall warten, bis die kleinsten Partikelchen gänzlich verschwunden sind. Das Verschwinden nimmt sehr viel Zeit in Anspruch, besonders gegen das Ende des Vorganges. Es dauert viel länger, ehe der Gleichgewichtszustand erreicht ist, als in dem Falle, dass man das Gleichgewicht von der entgegengesetzten, also ungesättigten Seite aus zu erreichen sucht. Obwohl Herr Kohlrausch seine Versuche mit dem feinen Pulver anstellt, entfernt er dennoch die kleinsten Partikelchen bei dem Auswaschen durch Auflösen und Dekantieren. Nur auf die Weise wird eine zu grosse Löslichkeit vermieden. Das Verfahren ist aber sehr umständlich. Man kann aber auch auf andere Weise sehr leicht eine zu grosse Konzentration bekommen. Dies war z. B. bei Droege[1]) der Fall, als er die Löslichkeit des Gipses bestimmte. Er benutzte sehr viel fein zerriebenes Gipspulver und schüttelte öfters die Lösung. Obwohl das Gleichgewicht von beiden Seiten aus erreicht war, sind dennoch seine Resultate etwa um 5% zu hoch. Es kann auch nicht bezweifelt werden, dass seine Lösungen im Gleichgewicht mit dem feinen Pulver waren.



Fig. 2.

Der Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit erscheint von etwa derselben Grössenordnung bei den verschiedenen Stoffen, die ich untersucht habe. Wenn die Löslichkeit 2% und mehr beträgt, darf man diesen Einfluss ausser acht lassen. Bei Gips aber, wo die Löslichkeit 0·2% ist, kann die Vermehrung der Löslichkeit 20% ausmachen, bei $BaSO_4$ sogar 80% im Maximum.

Nach meiner Methode wendet man nur die grossen Partikelchen

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 330 (1877).

des festen Stoffes an und rotiert das Lösungsmittel über diesen bei konstant gehaltener Temperatur. In dem Falle bekommt man niemals eine Lösung, die konzentrierter ist als die normal gesättigte. Es ist auch nicht schwierig zu konstatieren, dass die Lösung wirklich gesättigt ist, weil dasselbe Gleichgewicht von der übersättigten Seite aus leicht erreicht wird. Die Dauer des Sättigungsvorganges hängt unter diesen Umständen von der Natur des Stoffes, der Geschwindigkeit des Rotierens, der Menge des Lösungsmittels usw. ab. Besonders bei gut kristallisierenden Stoffen dauert es nicht zu lange, bis die Sättigung erreicht ist, in den meisten Fällen genügt etwa eine Stunde. Dabei bleibt die Lösung immer ganz klar, was von Belang ist, sowohl mit Bezug auf die Messung der physikalischen Grössen, sowie auch besonders in dem Fall, dass man die Lösung analysieren will.

University of Michigan, Ann Arbor (U. S. A.)
August 8. 1903.

Referate.

55. Die Konstitution der Kampfersäure von J. **Walker** (Journ. Chem. Soc. 77, 390—400. 1900). Aus seinen elektrolytischen Versuchen schliesst der Verf., dass die Kampfersäure die Gruppierung

$$\begin{array}{l} \cdot C.CO_2H \\ \quad | \\ -CH.CO_2H \end{array}$$

enthalten muss. Die Kampfersäure muss daher die Konstitution

$$\begin{array}{ccc} & CMe_2 & \\ H_2C & & CMe.CO_2H \\ | & & | \\ H_2C & - & CH.CO_2H \end{array}$$

(Perkin-Bouveault) und nicht

$$\begin{array}{ccc} & CMe_2 & \\ H_2C & & CMe.CO_2H \\ | & & | \\ CO_2H.HC & - & CH_2 \end{array}$$

(Perkin) haben. Die Dissoziationskonstanten der Säure und ihrer Derivate stehen auch im Einklang mit dem Schlusse des Verf.

Alex. Findlay.

---

56. Untersuchung über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. II. Teil: *s*-Dipropyl-, *s*-Diisopropyl- und $\alpha\alpha_1$-Propylisopropylbernsteinsäuren von W. A. Bone und C. H. G. Sprankling (Journ. Chem. Soc. 77, 654—673. 1900). Die Verff. haben die im Titel genannten Säuren (*cis*- und *trans*-Modifikationen) sowie auch verschiedene Derivate derselben dargestellt und untersucht. Sehr interessant sind vor allem die Dissoziationskonstanten der Säuren. In der Regel wird die Substitution eines Wasserstoffatoms in der Bernsteinsäure durch eine Alkylgruppe von einer Zunahme der Dissoziationskonstanten begleitet. Werden zwei Alkylgruppen in die Stellungen $\alpha\alpha_1$ eingeführt, so haben die Dissoziationskonstanten der entstehenden stereoisomeren Säuren (*cis*, *trans*) nahe denselben Wert, der aber erheblich grösser ist als bei den monosubstituierten Säuren. Bei den *s*-Diisopropylsäuren nun finden die Verff., dass die Konstante der *cis*-Säure grösser ist als die irgend einer anderen Säure der Reihe, und dass sie auch mehr als zwanzigmal grösser ist als die der isomeren *trans*-Säure. So fanden die Verff. für die *cis*-*s*-Diisopropylbernsteinsäure, $K = 0.2300$, für die *trans*-*s*-Diisopropylbernsteinsäure $K = 0.0108$ (bei 25°). Folgende Dissoziationskonstanten wurden ferner gemessen (bei 25°):

	K
trans-*s*-Dipropylbernsteinsäure	0·025
cis-*s*- „	0·049
trans-$\alpha\alpha_1$-Methylisoproylbernsteinsäure	0·0158
cis-$\alpha\alpha_1$- „	0·066
trans-$\alpha\alpha_1$-Propylisopropylbernsteinsäure	0·0147
cis-$\alpha\alpha_1$- „	0·0295
Sauerer *trans*-*s*-Diisopropylbernsteinsäuremethylester	0·0063
Sauerer *cis*- „	0·0115

Alex. Findlay.

---

57. Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. III. Teil: Dissoziationskonstanten von W. A. Bone und C. H. G. Sprankling (Journ. Chem. Soc. 77, 1298—1310. 1900). Im Anschluss an ihre frühere Arbeit haben die Verff. noch andere alkylsubstituierte Bernsteinsäuren dargestellt und sie insbesondere auf den Wert ihrer Dissoziationskonstanten untersucht. Folgende Werte sind gefunden worden ($t = 25°$):

	K
cis-s-Diisobutylbernsteinsäure	0.056
trans-s- „	0.0225
cis-$\alpha\alpha_1$-Methylpropylbernsteinsäure	0.0271
trans-$\alpha\alpha_1$- „	0.0335
cis-$\alpha\alpha_1$-Methylisobutylbernsteinsäure	0.0427
trans-$\alpha\alpha_1$- „	0.0236
cis-$\alpha\alpha_1$-Methylisoamylbernsteinsäure	0.0385
trans-$\alpha\alpha_1$- „	0.0236
$\alpha\alpha$-Dimethyl-α_1-äthylbernsteinsäure	0.0566
$\alpha\alpha$-Dimethyl-α_1-propylbernsteinsäure	0.060
$\alpha\alpha$-Dimethyl-α_1-isopropylbernsteinsäure	0.0158
$\alpha\alpha$-Dimethyl-α_1-isobutylbernsteinsäure	0.0432
$\alpha\alpha$-Dimethyl-α_1-isoamylbernsteinsäure	0.0616

Aus den Dissoziationskonstanten der Säuren geht hervor, dass die Dissoziationskonstanten mit dem steigenden Gewicht der eingeführten Alkylgruppe zunimmt, solange dieselbe normal ist. Hat aber diese substituierende Alkylgruppe die *iso*-Struktur, so wird die Dissoziationskonstante der *trans*-Säure erniedrigt, diejenige der *cis*-Säure dagegen erhöht. *Alex. Findlay.*

---

58. Die Dampfdrucke, spezifischen Volumina und kritischen Konstanten von Diisopropyl und Diisobutyl von S. Young und Miss E. C. Fortey (Journ. Chem. Soc. 77, 1126—1144. 1900). Die Verff. haben folgende Werte gefunden: Diisopropyl: Siedepunkt 58.08°, dp/dt = 24.26 mm pro 1° (nach der Bioschen Formel berechnet), spez. Gewicht bei 0°/4° = 0.679 48. Die Dampfdrucke sind auch gemessen worden und die Konstanten der Biotschen Formel gegeben. Die kritische Temperatur ist 227.40°, und der kritische Druck 23 345 mm. Es werden ferner die Werte der spezifischen Volume der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bei verschiedenen Temperaturen mitgeteilt. Diisobutyl: Siedepunkt 109.2°, dp/dt = 20.9 mm pro 1°. Spezifisches Gewicht bei 0°/4° = 0.710 21, bei 11.9°/4° = 0.699 96. Die Dampfdrucke und die spezifischen Volume der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes sind auch angegeben.

Die Verff. erörterten zum Schlusse die Beziehungen zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoffen dieser Reihe. *Alex. Findlay.*

---

59. Dampfdrucke, spezifische Volumina und kritische Konstante von *n*-Oktan von S. Young (Journ. Chem. Soc. 77, 1145—1151. 1900). Folgende Werte sind gefunden worden: Siedepunkt 125.8°, dp/dt = 21.1 mm pro 1°. Spezifisches Gewicht bei 0°/4°, 0.718 48. Ferner wurden die Werte der Dampfdrucke und der Volume von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf mitgeteilt. Die kritischen Kon-

stanten sind folgende: Temperatur 296·2°, Druck 18730 mm, Dichte 0·2327, Volumen eines Gramms 4·297 ccm, Molekularvolumen 488·9 ccm. *Alex. Findlay.*

---

60. Beiträge zur Kenntnis der fluoreszierenden Verbindungen. I. Teil: Die Nitroderivate des Fluoreszeïns von J. T. Hewitt und B. W. Perkins (Journ. Chem. Soc. **77**, 1324—1334; vgl. **34**, 1. 1900). Die Verff. haben das Dinitro- und Tetranitrofluoreszeïn sowie auch einige ihrer Derivate dargestellt und finden, dass sie nicht fluoreszierende Lösungen geben. Aus der Untersuchung ziehen die Verff. den Schluss, dass die Einführung der Nitrogruppen in die *o*-Stellung der Floreszeïnmolekel zu den *OH*-Gruppen die Floreszenz der alkalischen Lösungen verhindert, weil die gewöhnliche Phenollakton- und die Chinonoidkarbonsäuretautomerie durch eine sekundäre Tautomerie zwischen den Nitro- und den Phenolhydroxylgruppen gehemmt werde. Zu gleicher Zeit wird der Pyronring so weit abgeschwächt, dass Wasser leicht addiert und ein wahres Phtaleïn gebildet wird.

Alex. Findlay.

---

61. Die katalytische Razemisation des Amygdalins von J. W. Walker (Journ. Chem. Soc. **83**, 472—479. 1903). Wird das Amygdalin durch Chlorwasserstoffsäure hydrolysiert, so erhält man u. a. die *l*-Mandelsäure. Wenn das Amygdalin mit einer verdünnten Lösung eines Alkalis gekocht wird, so entsteht ein Salz der Amygdalinsäure $CHPh(M).COOH$, wo M ein Disaccharidradikal (Maltose) darstellt. Diese Säure sollte man nun durch wässerige Chlorwasserstoffsäure in Maltose und *l*-Mandelsäure hydrolysieren können. Man bekommt aber die inaktive Mandelsäure. Aus seiner Untersuchung schliesst nun der Verf., dass das Glukosid durch *OH*-Ionen katalytisch razemisiert wird, und dass die Amygdalinsäure in bezug auf das asymmetrische Kohlenstoffatom schon razemisch ist.

Alex. Findlay.

---

62. Die Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrats von J. Walker und J. K. Wood (Journ. Chem. Soc. **83**, 484—491. 1903). Die Verff. haben den Hydrolysegrad des Harnstoffchlorhydrats durch Messung der Geschwindigkeit der Katalyse des Methylazetats, resp. des Rohrzuckers bestimmt. Da die Geschwindigkeit der Katalyse nur angenähert proportional der Konzentration der *H*-Ionen ist, haben die Verff. folgende Verfeinerung der Methode eingeführt. Sie bestimmten zunächst den ungefähren Grad der Hydrolyse und stellten dann eine Lösung her, die HCl und neutrales Chlorid ($NaCl$) in solchen Mengen enthielt, die aus dem ersten Versuch sich ergeben hatte. Die katalysierende Wirkung der Lösung des Harnstoffchlorhydrats wurde dann mit der so bereiteten Lösung von HCl und $NaCl$ verglichen. Auf diese Weise konnte der Grad der Hydrolyse mit einem Fehler von nicht mehr als 1 Prozent bestimmt werden. Die mittels Methylazetat und Rohrzucker erhaltenen Werte stimmten vollkommen überein. Folgende Werte des Hydrolysengrades sind erhalten worden:

Konzentration:	Hydrolyse:
$^1/_4$-norm. ($t = 25°$)	0·786
$^1/_4$-norm. ($t = 35°$)	0·791
$^1/_8$-norm. ($t = 35°$)	0·821
$^1/_{16}$-norm. ($t = 35°$)	0·905

Zwischen 25—40° hat die Temperatur praktisch keinen Einfluss auf den Grad der Hydrolyse.

Der Einfluss der Verdünnung auf die Hydrolyse lässt sich in einer dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz analogen Gestalt ausdrücken, und zwar: $\frac{x^2}{(1-x)v} = k$, wo x den hydrolysierten Teil des Salzes und v das Volumen der Lösung, welches ein Mol des Salzes gelöst enthält, bedeuten. Bei 25° ist $k = 0{\cdot}781$. Durch Zusatz von $NaCl$ wird die Hydrolyse wenig vermindert. Aus den obigen Messungen berechnet sich die Dissoziationskonstante des Harnstoffs zu 1.5×10^{-14} bei 25°. *Alex. Findlay.*

---

63. Über das Verhalten von Oxyhämoglobin, Karboxyhämoglobin, Methämoglobin und einigen ihrer Derivate im magnetischen Felde, nebst einer vorläufigen Mitteilung über die Elektrolyse der Hämoglobinverbindungen von A. Gamgee (Proc. Roy. Soc. 68, 503—512. 1901). Der Verf. hat das Hämoglobin und einige seiner eisenhaltigen Derivate auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht, wobei er zu folgenden Schlüssen gelangt ist. Das Oxyhämoglobin, das Karboxyhämoglobin und das Methämoglobin sind entschieden diamagnetisch, die eisenhaltigen Derivate Hämatin und Azethämatin dagegen stark magnetisch. Durch den elektrischen Strom werden das Oxyhämoglobin und das Karboxyhämoglobin aus ihren Lösungen niedergeschlagen (was ja auch bei andern kolloidalen Stoffen der Fall ist). Der Verf. glaubt, dass die eisenhaltige Gruppe des Oxyhämoglobins und des Karboxyhämoglobins ein elektronegatives Radikal oder doch in einem solchen enthalten sei. *Alex. Findlay.*

---

64. Über einige chemische und physikalische Eigenschaften des Hämoglobins von A. Gamgee (Croonian Lecture Proc. Roy. Soc. 70, 79—83. 1902). Lösungen von Hämoglobin, welches viele Male umkristallisiert ist, zeigen keine Absorptionsbänder bei der 14. und 17. Kadmiumlinie. Das von Soret bei der 14. Linie beobachtete Absorptionsband ist daher nicht auf das Hämoglobin zurückzuführen.

Es werden alsdann die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen von Oxyhämoglobin erörtert. Die Leitfähigkeit ist nur gering, ist aber grösser, als sie Stewart beobachtete. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, ändert sich aber, wenn die Lösung auch nur für kurze Zeitperioden auf Temperaturen über 0° gehalten wird.

Wird eine Lösung elektrolysiert, so wird das Oxyhämoglobin ausgeschieden. Nach einiger Zeit wird das kolloidale Hämoglobin von der Anode nach der Kathode hin transportiert, und nach Umkehrung des Stromes wandert das Hämoglobin wieder zurück. Der Verf. glaubt, dass das lösliche kolloidale Hämoglobin, das unzersetzte Molekül des Blutfarbstoffs darstellt. *Alex. Findlay.*

---

65. Die Reaktionsgeschwindigkeit vor Erreichung des vollständigen Gleichgewichts und des Umwandlungspunktes von M. Wildermann. II. Teil. (Phil. Mag. (6) 4, 270—277. 1902). Eine Ausdehnung der Formeln des Verf. (Phil. Mag. 1901, Seite 50) auf Gefrierpunkte, Siedepunkte, Dampfdrucke, Löslichkeiten u. s. w. III. Teil. (Phil. Mag. (6) 4, 468—489. 1902). Dieser Teil enthält 1. die all-

gemeinen Gesetze aller Arten des Gleichgewichts in heterogenen Systemen und die Reaktionsgeschwindigkeit vor Erreichung des Gleichgewichtszustandes. 2. die wahre Bedeutung der Gleichungen für das chemische Gleichgewicht in heterogenen Systemen. Die Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. 3. eine Erörterung der wahren und scheinbaren chemischen Gleichgewichtspunkte in heterogenen Systemen. *Alex. Findlay.*

---

66. Die Destillation binärer Gemische von Lord Rayleigh (Phil. Mag. (6) 4, 521—537. 1902). Der Verf. erörtert zunächst die Theorie des Gleichgewichts zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit bei binären Gemischen und teilt dann die Resultate seiner Versuche über die Destillation von Gemischen von Alkohol und Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Wasser, Ammoniak und Wasser, Schwefelsäure und Wasser, Essigsäure und Wasser mit. Im Falle des Gemisches von Schwefelsäure und Wasser erhält man im Destillat nur reines Wasser, solange das Gemisch in der Retorte nicht mehr als 60% Säure enthält. Enthält das Gemisch 75% Säure, so bekommt man ein Destillat, das etwa ein Tausendstel Säure enthält. Das Destillat eines 81%-Gemisches enthält 1·6%; das eines 90%-Gemisches 7·1% und das eines 93%-Gemisches 12·8% Säure. Bei der Essigsäure und Wasser enthält der Dampf immer nur etwas weniger Säure als die Flüssigkeit. Zum Schluss beschreibt der Verf. einen Apparat zur ununterbrochenen Faktionierung von Gemischen. *Alex. Findlay.*

---

67. Die Koeffizienten der kubischen Ausdehnung von Eis, Salzhydraten festem Kohlendioxyd und andern Substanzen bei niedrigen Temperaturen von J. Dewar (Proc. Roy. Soc. 70, 237—246. 1902). Der Verf. hat die Dichte von verschiedenen Substanzen bei der Temperatur der siedenden flüssigen Luft sowie auch die mittlere kubische Ausdehnung zwischen dieser Temperatur und 17° (bezw. dem Schmelzpunkte) bestimmt. Für das Eis ist die Dichte bei —188·7° gleich 0·9299, und der Ausdehnungskoeffizient gleich 0·000 080 99. Für Kohlendioxyd ist die Dichte gleich 1·6267 und der Ausdehnungskoeffizient gleich 0·000 5704. Für das Quecksilber ist die Dichte 14·382 und der Ausdehnungskoeffizient gleich 0·000 0887. *Alex. Findlay.*

---

68. Die spezifischen Volumina von Sauerstoff- und Stickstoffdampf bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs von J. Dewar (Proc. Roy. Soc. 69, 360—366. 1902). Das spezifische Volumen von Sauerstoff bei 90·5° A ist gleich 225·82, und ein Liter hat das Gewicht von 4·428 g. Das Stickstoff hat das spezifische Volumen von 256·83 bei 90·5° A. *Alex. Findlay.*

---

69. Über die Konstitution der Kupfer- und Zinnlegierungen von C. T. Heycock und F. H. Neville (Proc. Roy. Soc. 71, 409—412. 1903. Vergl. 42, 712). In den letzten Jahren sind die Gefrierkurven von vielen Legierungen untersucht und daraus Schlüsse auf die Anzahl fester Phasen, die aus der flüssigen Masse kristallisieren können, gezogen worden. Anderseits hat man die Natur der ausgeschiedenen festen Phasen bei der gewöhnlichen Temperatur mikroskopisch zu erforschen gesucht. Aus den Versuchen von Roberts-Austen und Stans-

field aber geht hervor, dass zwischen der Temperatur des Ausscheidens und der gewöhnlichen Temperatur das Gefüge der Legierung noch manche Veränderungen erleiden kann.

Das von den genannten Forschern entdeckte thermische Verhalten der Legierungen beim Abkühlen lässt aber nur auf das Stattfinden gewisser chemischer, bezw. physikalischer Änderungen schliessen, und das mikroskopische Bild ist wegen der Superposition der verschiedenen Änderungen zu kompliziert, um letztere charakterisieren zu können. Die Verff. haben deshalb die Phänomene durch eine systematische Abschreckung der Legierungen bei bestimmten Temperaturen zu vereinfachen versucht und haben dadurch die Temperaturen der vollständigen Erstarrung bestimmen können. Ihre Resultate sind graphisch wiedergegeben. Interessant ist die in einem Punkte stattfindende Umwandlung einer ausgeschiedenen festen Lösung in Cu_3Sn und Flüssigkeit, da hier ein fester Körper sich beim Abkühlen teilweise verflüssigt. Wegen anderer Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. *Alex. Findlay.*

70. Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen bei der Gefriertemperatur des Wassers von C. D. Whetham (Proc. Roy. Soc. 71, 332—338. 1903). Im Anschluss an seine frühern Arbeiten teilt der Verf. die Resultate seiner Bestimmungen der Leitfähigkeit verschiedener Lösungen bei 0° mit, die auch in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind.

Äquivalente Leitfähigkeit bei 0° in absoluten Einheiten.
m = Zahl der g-Äquivalente der gelösten Substanz auf 1000 g der Lösung.

m	KCl	$^1/_2 BaCl_2$	$^1/_2 K_2Cr_2O_7$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 MgSO_4$
0·00001	807	746	813	696	699
0·00002	807	746	804	692	694
0·00005	807	745	781	684	685
0·0001	806	742	763	674	676
0·0002	806	739	740	660	663
0·0005	803	731	722	633	639
0·001	800	723	714	602	614
0·002	796	711	709	563	579
0·005	787	690	708	500	512
0·01	776	669	704	445	468
0·02	761	645	695	388	417
0·03	752	629	685	357	387
0·05	740	607	669	326	353
0·10	723	581	643	282	309
0·20	705	554	615	243	270
0·40	692	530	—	205	229
0·50	690	522	—	192	222
1·0	690	496	—	160	188
1·2	694	490	—	152	176
1·5	—	481	—	145	161
2·0	—	472	—	135	136
3·0	—	—	—	—	94·5

Alex. Findlay.

71. Gefrierpunktserniedrigung in elektrolytischen Lösungen von J. Walker und A. J. Robertson (Proc. Roy. Soc. Edinb. 24, 363—379. 1903). Die Verff.

haben eine Methode ausgearbeitet, bei welcher die systematischen Fehler andere sind als bei der gewöhnlichen Gefrierpunktsbestimmung. Das Gefrierrohr bestand aus einem Dewarschen Vakuumgefäss, und anstatt eine kleine Menge Eis aus einer Lösung von bekannter Konzentration wie nach dem gewöhnlichen Verfahren auskristallisieren zu lassen, setzten die Verff. zu der Lösung eine relativ grosse Menge Eis hinzu, und nachdem die Gleichgewichtstemperatur sich eingestellt hatte, filtrierten sie die Lösung ab und bestimmten deren Konzentration. Die Temperatur konnte mit einer Genauigkeit von etwa 0·0002—0·0004° bestimmt werden, und der Analysenfehler betrug höchstens 0·2%.

Die Brauchbarkeit dieser Methode zur Bestimmung vom Ionisationswerte geht aus Versuchen mit der Malonsäure, die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht, hervor, wobei eine absolute Übereinstimmung zwischen den nach der kryoskopischen und der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Werten gefunden wurde."

Die Ionisationswerte von HCl, KCl und $NaCl$ sind auch bestimmt worden unter Benutzung von Essigsäure als Vergleichssubstanz.

	HCl	KCl	$NaCl$
Aus Leitfähigkeitsmessungen bei 0° *(Mac Gregor)*	0·956	0·892	0·877
Kryoskopisch	0·908	0·854	0·874

Ausser bei Chlornatrium sind die Abweichungen der nach diesen Methoden erhaltenen Werte sehr gross, und es stellt sich ferner heraus, dass nach der kryoskopischen Methode das $NaCl$ mehr ionisiert ist als das KCl, obwohl die Leitfähigkeitsmessungen gerade das Gegenteil ergeben. *Alex. Findlay.*

---

72. Die Einwirkung von Silbersalzen auf Lösungen des Ammoniumpersulfats von H. Marshall und J. K. H. Inglis (Proc. Roy. Soc. Edinb. 24, 88—93. 1902). Bei Gegenwart eines löslichen Silbersalzes zersetzt sich das Ammoniumpersulfat unter Bildung von Salpetersäure und Schwefelsäure nach der Gleichung $4(NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = 7NH_4HSO_4 + H_2SO_4 + HNO_3$. Die Verff. haben die Geschwindigkeit dieser Reaktion gemessen auch bei Anwesenheit von $NaNO_3$, HNO_3, H_2SO_4, und in allen Fällen hat sich die Reaktion als monomolekular herausgestellt. Um dieses Verhalten zu erklären, nehmen die Verff. an, dass die Reaktion stufenweise nach dem Schema verläuft:

$$S_2O_8'' + 2Ag^{\cdot} + 2H_2O \rightleftarrows 2SO_4'' + 4H^{\cdot} + Ag_2O_3$$

und:

$$4Ag_2O_3 + NH_4^{\cdot} + 6H^{\cdot} \rightleftarrows 8Ag^{\cdot} + NO_3' + 5H_2O.$$

Wenn die Konzentration des gesamten Silbers klein gegen diejenige des Persulfats ist, so darf die Konzentration des $Ag^{\cdot}$ und Ag_2O_3 als konstant angesehen werden. Die erste Reaktion würde also monomolekular sein. Durch neutrale Salze wird nur die Reaktionsgeschwindigkeit etwas verlangsamt, dagegen treten bei Gegenwart von Säuren kompliziertere Verhältnisse ein. Statt obiger Erklärungsweise könnte man auch die Existenz von Persilberionen $Ag^{\cdot\cdot}$ annehmen und die Reaktion wie folgt schreiben:

$$2Ag^{\cdot} + S_2O_8'' \rightleftarrows 2Ag^{\cdot\cdot} + 2SO_4'' \text{ und } 8Ag^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + 3H_2O \rightleftarrows 8Ag^{\cdot} + 10H^{\cdot} + NO_3'.$$

Alex. Findlay.

---

73. Bestimmung der Konstante der Gefrierpunktserniedrigung für Elektrolyte von T. C. Hebb (Trans. Nova Scot. Inst. Sci. **10**, 409—421. 1901—1902).

Der Verf. hat die Methode von **Mac Gregor** zur Berechnung der Konstante der Gefrierpunktserniedrigung auf eine Reihe von Elektrolyten angewandt und gibt auch eine tabellarische Zusammenstellung aller vorhandenen Daten.

Alex. Findlay.

---

74. **Veränderung des Absorptionskoeffizienten eines Gases in einer Flüssigkeit mit der Temperatur** von J. P. Kuenen (Proc. Roy. Soc. Edinb. 22, 312—316. 1899—1900). Bei mehrern Gasen (z. B. H, N, He) ist von verschiedenen Forschern ein Absorptionsminimum beobachtet worden. In der vorliegenden Mitteilung erörtert der Verf. das Problem der Absorption vom Standpunkt der Lehre von Gemischen und zieht insbesondere den Punkt in Betracht, ob das Phänomen mit der Annäherung an das kritische Gebiet in Beziehung steht. Um den Ausdruck auch in der Nähe des kritischen Punktes benutzen zu können, definiert der Verf. den Absorptionskoeffizienten als die Masse des durch die Masseneinheit der Flüssigkeit absorbierten Gases pro Einheit des Teildrucks, wobei man unter Teildruck den Druck des flüssigen Gemisches vermindert um den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels zu verstehen hat. Der Verf. kommt zu dem Schluss, dass bei allen Gasen ein Absorptionsminimum eintreten wird; bei den leicht absorbierbaren Gasen wird dieses Minimum erst bei hohen Temperaturen, unweit des kritischen Punktes, bei den wenig löslichern aber schon bei niedrigern Temperaturen eintreten.

Alex. Findlay.

---

75. **Ein einfacher Beweis der Gibbsschen Phasenregel** von J. P. Kuenen (Proc. Roy. Soc. Edinb. 22, 317—318. 1899—1900). Der Verf. gibt eine einfache Ableitung der Phasenregel, die ähnlich derjenigen von Nernst und Bancroft ist.

Alex. Findlay.

---

76. **Die Dissoziation der Verbindung von Jod und Schwefelharnstoff** von H. Marshall (Proc. Roy. Soc. Edinb. 24, 233—239. 1902). Das Dijodid von Schwefelharnstoff, $(CSN_2H_4)_2J_2$, erhält man sehr leicht durch den Zusatz von fünf Teilen Jod zu einem Gemisch von drei Teilen Schwefelharnstoff und fünfundzwanzig Teilen Wasser. Es bildet farblose prismatische Kristalle. In Wasser löst sich das Dijodid mit gelblicher Farbe auf, und die Lösung reagiert sauer gegen Lackmus. Durch Verdünnung wird die Farbe abgeschwächt. Beim Erwärmen der Lösung nimmt die Färbung an Intensität zu, beim Abkühlen aber wieder ab. Gerade wie die Metalljodide nimmt die Lösung des Dijodids des Schwefelharnstoffs noch Jod auf und gibt mit den Salzen von Blei, Silber u. s. w. Niederschläge von Metalljodiden.

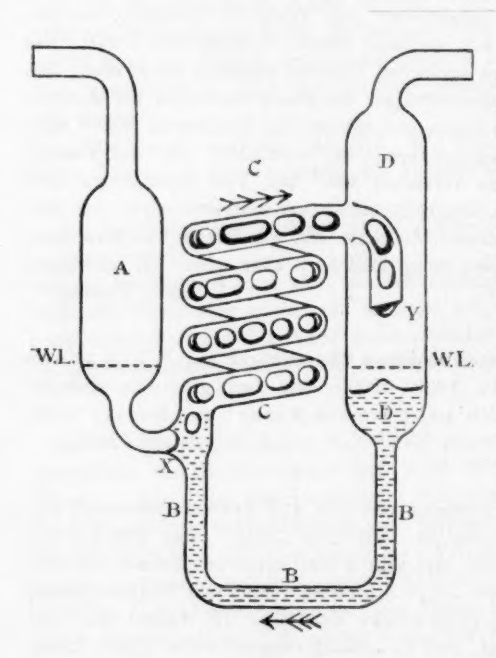
Um dieses Verhalten zu erklären, nimmt der Verf. die Dissoziation des Dijodids in die Ionen $(CSN_2H_4)_2^{\cdot\cdot}$ und $2J'$ an. Diese Ansicht wird auch dadurch bestätigt, dass Zusatz von Alkohol, Azeton und andern nicht ionisierenden Flüssigkeiten eine Verstärkung der Färbung hervorruft, die um so grösser ist, je geringer die Ionisationswirkung des Zusatzes. Ferner wird die Farbe der Lösung durch Zusatz eines andern Jodids verstärkt, und andere Eigenschaften des Dijodids lassen die Ionenbildung als sehr wahrscheinlich erscheinen. Die Mitteilung ist nur eine vorläufige, und die Untersuchung wird fortgesetzt.

Alex. Findlay.

---

77. Thalliumsulfate und Doppelsulfate von H. Marshall (Proc. Roy. Soc. Edinb. **24**, 305—311. 1902). Der Verf. hat versucht, Thalliumsulfat darzustellen, ist aber nur zu dem basischen Salze $TlOHSO_4$, $2H_2O$ gelangt. Versuche, Thallium-alaune darzustellen, sind erfolglos geblieben. Der Verf. beschreibt die Doppelsalze von Thalliumsulfat mit Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Thallosulfaten. Bei einem Versuch, das Thalliumsulfat elektrolytisch darzustellen, setzte sich das Thallothallisulfat $Tl_5^{\cdot}Tl^{\cdots}(SO_4)_4$ als gelbes kristallinisches Pulver ab. Aus seinen Versuchen glaubt der Verf., dass das normale Thallisulfat am besten aus Lösungen gewonnen werden könnte, die ein Minimum freier Schwefelsäure enthalten.

Alex. Findlay.



78. Ein chemischer Gaswaschapparat von C. E. Stromeyer (Mem. and Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. **46**, II. 1901—1902). Dieser Apparat wird durch die nebenstehende Figur leicht verständlich gemacht. Der Apparat wird mit der Waschflüssigkeit bis zu den punktierten Linien *WL* angefüllt. Durch das durchströmende Gas wird diese Flüssigkeit nach oben durch die Schlange *CC* getrieben und zirkuliert dann durch das Rohr *BBB*. Das Schlangenrohr muss nicht zu weit gewählt werden, sonst findet Blasenbildung nicht statt, und ist das Waschen unvollkommen.

Alex. Findlay.

79. Das Verhältnis der Viskosität von Lösungsgemischen gewisser Salze zu ihrem Ionisationszustand von J. Barnes (Trans. Nova Scot. Inst. Sci. **10**, 113—128. 1899—1900). Von MacGregor ist gezeigt worden, dass der Wert einer Eigenschaft von einem Gemisch zweier Elektrolyte aus den Werten der Ionisationskonstanten der einfachen Lösungen berechnet werden kann mittels des Ausdrucks:

$$P = P_w + \frac{1}{p}\left[(k_1(1-\alpha_1)n_1 + l_1\alpha_1 n_1)\frac{v_1}{v_1+v_2} + (k_2(1-\alpha_2)n_2 + l_2\alpha_2 n_2)\frac{v_2}{v_1+v_2}\right],$$

wo P den numerischen Wert der betreffenden Eigenschaft für die Lösung, P_w den für dieselbe Eigenschaft des Wassers unter denselben Bedingungen, $n_1 n_2$ die Konzentrationen der gemischten Lösungen und $\alpha_1 \alpha_2$ die Ionisationskoeffizienten der verschiedenen Elektrolyte, $v_1 v_2$ die Volume der Lösungen und p das Verhältnis des Volumens des Gemisches zu der Summe der Volume der einzelnen Lösungen bedeuten. k und l sind Konstante. Der Verf. bestätigt die Gültigkeit dieses Ausdrucks für die Berechnung der Viskosität von Gemischen.

Alex. Findlay.

80. **Vergleich des Phylloporphyrins mit dem Mesoporphyrin** von L. Marchlewski (Bull. Acad. Sci. de Cracovie, April 1902, 223—226). Das Absorptionsspektrum des Hämatoporphyrins ähnelt bekanntlich dem des Phylloporphyrins, nur sind bei dem erstern sämtliche Absorptionsbänder etwas nach dem Roten verschoben. Dieses Verhältnis stimmt übrigens mit dem nach der Regel der bathochromischen Gruppen zu erwartenden Verhalten überein. Wird eine Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt, so gewinnt man das Mesoporphyrin, dessen Spektrum mit dem von Phylloporphyrin identisch ist. Das Brommesoporphyrin zeigt auch ein identisches Spektrum mit dem Bromphylloporphyrin. Die Salze des Hämatoporphyrins werden ionisiert, und das Hämatoporphyrin ist eine schwächere Base als das Phylloporphyrin. *Alex. Findlay.*

---

81. **Die Absorption der ultravioletten Strahlen durch das Bilirubin, Biliverdin, Urobilin und Proteïnchrom** von L. Marchlewski (Bull. Acad. Sci. de Cracovie, April 1902, 230—232). Genannte Substanzen zeigen keine Absorptionsbänder im Ultravioletten. *Alex. Findlay.*

---

82. **Einige neuere Fortschritte im Gebiet der Radioaktivität** von J. Soddy (Contemporary Review, Mai 1903). Eine sehr lesenswerte und leicht verständliche Darstellung der neuern Arbeiten von Rutherford und seinen Mitarbeitern auf dem Gebiet der Radioaktivität. *Alex. Findlay.*

---

83. **Die Grösse von Atomen** von H. V. Ridout (Separat-Abdruck). Unter Atomen versteht der Verf. eigentlich Ionen und berechnet aus den elektrochemischen Daten, dass das *H*-Ion von der Grösse ist, dass $114^1/_2$ Millionen davon nur eine 1 cm lange Linie bilden würden. *Alex. Findlay.*

---

84. **Unterkühlung und Kristallisation von Schmelzflüssen polymorpher Stoffe** von Karl Schaum und Friedrich Schoenbeck (Drudes Ann. 8, 652—662. 1902). Versuche über die freiwillige Kristallisation unterkühlten Benzophenons zeigten, dass anscheinend gleich behandelte Proben in anscheinend gleichen Gefässen bei sehr verschiedenen Temperaturen kristallisieren. Es befinden sich an den Gefässwänden „kritische Stellen“, von denen bei wiederholten Versuchen die Kristallisation immer ausgeht. Dadurch kann die metastabile Grenze stark nach oben verschoben werden. Durch das Vorhandensein solcher Stellen können bei dimorphen Substanzen die Ausnahmen von der Ostwaldschen Regel, nach welcher zuerst stets die metastabile Form entstehen sollte, erklärt werden. Durch längeres Erhitzen und Zusätze anderer Stoffe kann auf unaufgeklärte Weise die Beständigkeit der unterkühlten Schmelze, so wie der daraus entstehenden metastabilen Modifikation erhöht werden. *V. Rothmund.*

---

85. **Bestimmung des Wasserwerts eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten** von W. Jäger und H. von Steinwehr (Verh. d. d. phys. Gesellsch. 5, 50—59. 1903). Zur Bestimmung des absoluten Wertes von Verbrennungswärmen ist eine elektrische Eichung am geeignetsten. Die Verff. haben zu dem Zweck die Berthelotsche Bombe mit einem Konstantandraht

umgeben, durch den ein Strom fliesst, dessen Energie der bei der Verbrennungsmethode im Kalorimeter entwickelten ungefähr gleichkommt. Der Widerstand und die Spannung an den Enden des Drahtes werden gemessen. Nach diesem, in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgearbeiteten Verfahren lässt sich der Wasserwert des Kalorimeters bequem und genau bestimmen. Die Genauigkeit des Mittels aus sechs Versuchen wird auf 1—2 pro mille geschätzt.

V. Rothmund.

---

86. **Über die Änderung der Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssiger schwefliger Säure mit der Temperatur bis über den kritischen Punkt. Elektrolytische Leitung in Gasen und Dämpfen. Absorptionsspektra von Lösungen mit Jodsalzen** von August Hagenbach (Drudes Ann. 5, 276—312. 1901). Das Ziel der Arbeit war, durch Untersuchung der elektrolytischen Leitfähigkeit einer Lösung im kritischen Zustand den stetigen Übergang nachzuweisen zwischen der Leitfähigkeit im gelösten und im gasförmigen Zustand, und so für die Analogie der Leitungsvorgänge in beiden einen weitern Beweis zu liefern. Als Lösungsmittel diente schweflige Säure, deren dissoziierende Kraft Walden (35, 126) erwiesen hat; darin wurden verschiedene Halogensalze der Alkalien gelöst. Die Kohlrauschsche Methode konnte wegen der hohen zu messenden Widerstände nur in den wenigsten Fällen angewendet werden. Die Messung geschah daher mit einem empfindlichen Galvanometer, und zwar, um den Einfluss der Polarisation unschädlich zu machen, wenigstens bei den endgültigen Messungen unter Verwendung hoher Spannungen. Doch zeigte sich, dass die Messung mit niedriger Spannung innerhalb der naturgemäss ziemlich grossen Versuchsfehler die gleichen Resultate ergab. Beim Erhitzen über die kritische Temperatur fand der Verf. zuerst eine verschiedene Leitfähigkeit, je nachdem die Elektroden sich in dem untern, vorher mit Lösung, oder in dem obern, vorher mit Dampf gefüllten Teil befanden. Der Unterschied verschwindet, wie zu erwarten, beim Umschütteln, beruht also darauf, dass vollkommene Homogenität nicht sofort erreicht war. Der Dampf zeigte auch unterhalb des kritischen Punktes eine merkliche, mit abnehmender Temperatur schnell sinkende Leitfähigkeit. Dass die Leitung eine elektrolytische war, ergab sich aus dem Vorhandensein der Polarisation. — Von den Resultaten der Messung sei hervorgehoben, dass sich beim Jodkalium in der Gegend von 90° ein Maximum der spezifischen Leitfähigkeit befindet, dass dagegen bei den andern Salzen und beim Jodkalium oberhalb dieses Maximums ein rasches Abnehmen derselben mit der Temperatur eintritt. In theoretischer Hinsicht kommen drei sich zum Teil entgegenwirkende Einflüsse für die Veränderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur in Betracht: Die Änderung der Ionenbeweglichkeit, der elektrolytischen Dissoziation und der Dichte infolge der Ausdehnung. Letzterer Einfluss lässt sich eliminieren, wenn man die beobachteten Leitfähigkeiten durch die Dichte dividiert. Tut man dies, so verschwindet das erwähnte Maximum beim Jodkalium, und man findet in allen Fällen einen anfangs konstanten, in der Nähe der kritischen Temperatur aber sehr rasch zunehmenden negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit. Oberhalb der kritischen Temperatur wird dann der Temperaturkoeffizient wieder bedeutend kleiner. Bei wässerigen Lösungen gelang es nicht, Messungen bis zur kritischen Temperatur auszuführen, wegen der Auflösung des Glases; doch konnte qualitativ ein Maximum der Leitfähigkeit nachgewiesen werden. — Die Lösungen der Jodide in der schwefligen Säure hatten

eine rote bis gelbliche Farbe, die beim Abkühlen verschwindet. Die Absorptionsspektren wurden untersucht. Beim Kadmium- und Goldjodid rührt die Farbe vom abgespaltenen Jod her. *V. Rothmund.*

87. **Elektrolytische Zellen mit gasförmigem Lösungsmittel** von August Hagenbach (Drudes Ann. 8, 568—574. 1902). Um einen weitern Beweis für die elektrolytische Leitung oberhalb des kritischen Punktes zu erbringen, untersuchte der Verf. im Anschluss an seine Arbeit über die Leitfähigkeit im kritischen Punkte (vergl. das vorausgehende Referat) die elektromotorische Kraft der Zelle: Kupfer | Lösung von Rubidiumjodid in schwefliger Säure | Platin. Die elektromotorische Kraft steigt zuerst mit der Temperatur, erreicht bei 148° ein Maximum mit 0·147 Volt und sinkt dann mit weiter steigender Temperatur, ohne eine Unstetigkeit im kritischen Punkt zu zeigen. *V. Rothmund.*

88. **Über den angeblichen Umwandlungspunkt des Kadmiumsulfathydrats $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$** von H. v. Steinwehr (Drudes Ann. 9, 1040—1052. 1902). Bei der Bestimmung der Löslichkeitskurve des Kadmiumsulfathydrats glaubten Ph. Kohnstamm und E. Cohen (27, 637) in der Nähe von 15° einen Knick aufgefunden zu haben, der von der Umwandlung des Salzes in eine andere Modifikation mit gleichem Wassergehalt herrühren sollte. Nachdem dann nachgewiesen war, dass die Unregelmässigkeiten, welche das Westonelement mit 14·3%igem Amalgam und Kadmiumsulfat als Bodenkörper in der Nähe von 0° zeigt, auf eine Änderung des Amalgams, nicht aber des Salzes zurückzuführen sind, schien eine Wiederholung der Löslichkeitsbestimmungen angezeigt. Der Verf. findet bei seiner sorgfältigen Untersuchung einen vollkommen stetigen Verlauf der Löslichkeitskurve. *V. Rothmund.*

89. **Siedepunkt, Gefrierpunkt und Dampfspannung des reinen Stickstoffs bei niedrigen Drucken** von K. T. Fischer und H. Alt (Sitzungsber. d. Kgl. bayr. Akad. 32, 113—151. 1902). Reiner Stickstoff wurde in grössern Mengen durch Kochen einer Lösung von Salmiak, Natriumnitrit und Kaliumbichromat hergestellt und durch unter vermindertem Druck siedende flüssige Luft kondensiert. Mittels eines Wasserstoffthermometers wurde der Siedepunkt, Gefrierpunkt und die Dampfdruckkurve des Stickstoffs genau festgelegt. Für den Siedepunkt fanden die Verff. —195·67° (abs. 77·37°), für den Gefrierpunkt —210·52° (abs. 62·52°). Die Berechnung der Verdampfungswärme nach der Clausiusschen Formel ergab den Wert von 48·9 Kal. Mittels dieses Wertes lässt sich dann die Siedepunktserhöhung, welche der Stickstoff durch gelösten Sauerstoff erfährt, berechnen, da der Partialdruck des Sauerstoffs im Dampf relativ gering ist. Die Rechnung zeigte gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Baly über die Siedepunkte von Stickstoff-Sauerstoffgemischen. *V. Rothmund.*

90. **Über den innern Druck in wässerigen Salzlösungen** von A. Heydweiller (Phys. Zeitschr. 1, 114—116. 1899). Die Annahme, dass durch das Lösen eines Salzes in Wasser eine Erhöhung des innern Druckes stattfindet, und dass auf dieser Erhöhung die merkwürdigen Abweichungen beruhen, welche das Volumen, die Wärmekapazität und andere Eigenschaften der Salzlösungen im Ver-

gleich mit denjenigen des Wassers zeigen, wird vom Verf. an den für Chlornatrium und Chlorkalium vorliegenden Versuchsdaten geprüft. Auf fünf Wegen ist die Berechnung des innern Drucks ausführbar: aus der Oberflächenspannung, der Kompressibilität, dem Volumen, der Wärmekapazität und aus der Elektrostriktion der Ionen, nach Drude und Nernst. Die auf den verschiedenen Wegen berechneten Werte für den innern Druck zeigen eine Übereinstimmung in der Grössenordnung, die in Anbetracht der Unsicherheit der Grundlagen der Rechnung sehr beachtenswert ist. Die auf dem letzten Weg erhaltenen Zahlen sind durchgängig zu klein. Ein Versuch, die Abweichungen starker Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz auf den erhöhten innern Druck zurückzuführen, zeigte, dass diese Annahme allein noch eine zu geringe Einwirkung ergibt. *V. Rothmund.*

---

91. Graphische Thermodynamik elektrochemischer Prozesse (zur Erinnerung an Hanns Luggin) von F. Haber (Phys. Zeitschr. 1, 361—371. 1900). Seit W. Gibbs es unternommen hat, bei graphischen Darstellungen in der Thermodynamik an Stelle der direkt beobachtbaren Grössen Druck, Volumen, Temperatur u. s. w. auch die abstraktern thermodynamischen Funktionen als Koordinaten einzuführen, hat sich die Überzeugung von der Zweckmässigkeit und Anschaulichkeit dieses Verfahrens langsam mehr und mehr Bahn gebrochen. Wie viel damit zu erreichen ist, zeigt die vorliegende Abhandlung, in welcher der Verf., die Kollegnotizen von H. Luggin benutzend, von der thermodynamischen Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft eines Elements und der Wärmetönung des darin verlaufenden Vorgangs oder, allgemeiner gesprochen, zwischen der freien Energie und der Änderung der innern Energie eine anschauliche, auch dem mathematisch wenig geschulten Leser leicht verständliche Darstellung gibt. Als Koordinaten sind gewählt die freie Energie und die Temperatur. An der Hand der entsprechenden Diagramme werden zunächst die bei galvanischen Elementen vorkommenden Fälle erörtert, hierauf folgt eine ausführliche Besprechung der Bredig-Knüpfferschen Kette mit dem Umkehrpunkt der elektromotorischen Kraft, und endlich eine Erörterung der Bodländerschen Arbeit über die Beziehung zwischen Löslichkeit und Lösungswärme. Von besonderm Wert dürfte die Darstellung für diejenigen Fachgenossen sein, die vor einem mathematisch wenig vorgebildeten Auditorium über obige Gebiete vortragen. *V. Rothmund.*

---

92. Zur thermometrischen und kryogenen Verwendung des Kohlensäureschnees von H. du Bois und A. P. Wills (Verh. d. d. phys. Ges. I, 168. 1901). Die Verff. teilen die Resultate ihrer Messung der Dampfdruckkurve der festen Kohlensäure zwischen — 124° und — 77° mit und beschreiben die kryogene Verwendung dieses Stoffes bei einem magnetischen Versuch. *V. Rothmund.*

---

93. Über die innere Reibung von Nichtelektrolyten von Johannes Mühlenbein (Dissertation Cöthen 1901). Es wurden auf Veranlassung von J. Wagner Messungen der innern Reibung von verschiedenen organischen Stoffen und namentlich von Lösungen von Nichtelektrolyten in Benzol, Alkoholen, Chloroform untersucht. Es fand sich, wie auch schon von Přibram und Handl beobachtet war, dass im allgemeinen in homologen Reihen die innere Reibung mit

dem Molekulargewicht wächst. Bei Lösungen ergab sich in der Regel ein der Mischungsregel entsprechendes Verhalten, doch traten auch verschiedene Ausnahmen hervor, indem sich bei den Lösungen einzelner Stoffe in Äthyl- oder Isobutylalkohol Minima zeigten. Interessante Beobachtungen wurden endlich am Nitrobenzol und Chinolin gemacht. Bei denselben fanden sich sowohl in reinem Zustand als in Lösung verschiedene Werte der Reibung, je nachdem sie frisch destilliert waren oder längere Zeit gestanden hatten. Beim Nitrobenzol waren Siedepunkt und Dichte nicht merklich verändert, beim Chinolin war der Siedepunkt gleich geblieben, die Dichte dagegen hatte sich geändert. Es deutet dies auf eine Umwandlung in eine tautomere Form hin. Die Untersuchung der innern Reibung ist also ein geeignetes und andern Methoden zuweilen überlegenes Mittel zur Verfolgung derartiger Erscheinungen. *V. Rothmund.*

---

94. **Über das Reflexionsvermögen von Metallen** (Verh. d. Phys. Gesellsch. zu Berlin **17**, 143. 1998); **das Reflexionsvermögen einiger Metalle für ultraviolette und ultrarote Strahlen** (Drudes Annalen **8**, 1. 1902); **die Absorption ultravioletter, sichtbarer und ultraroter Strahlen in dünnen Metallschichten** (Drudes Annalen **8**, 432. 1902) von E. Hagen und H. Rubens). Hinsichtlich der Versuchsanordnungen sei auf die Abhandlungen selbst verwiesen. Es ergibt sich ein starkes Ansteigen des Reflexionsvermögens der Metallspiegel bei der Zunahme der Wellenlänge des reflektierten Lichts; im ultravioletten Teil des Spektrums erreicht das Reflexionsvermögen sehr kleine Werte, Silber zeigt dort ein ausgeprägtes Minimum, während Gold ein solches zwischen den Wellenlängen 300—500 $\mu\mu$ zeigt; das Magnalium (69 Al + 31 Mg) zeichnet sich dadurch aus, dass sein Reflexionsvermögen auch im Ultravioletten nur wenig abnimmt.

Das Absorptionsvermögen wurde für Silber, Gold und Platin untersucht; die Durchlässigkeit geht, wie zu erwarten war, dem Reflexionsvermögen durchaus parallel, die Absorptionskonstante zeigt für Silber ein Minimum im Ultravioletten, für Gold ein solches zwischen 300 und 500 $\mu\mu$. Im Ultraroten ändert sich die Absorptionskonstante (ebenso wie das Reflexionsvermögen) nur wenig mit der Wellenlänge, und die drei Elemente ordnen sich ihrer elektrischen Leitfähigkeit entsprechend. Diese Erscheinung, welche nach der Maxwellschen Theorie zu erwarten war, soll weiter untersucht werden.

Die im sichtbaren Teil des Spektrums gefundenen Werte für das Reflexionsvermögen und den Extinktionskoeffizienten stimmen mit den von Drude aus dem Hauptazimut und Haupteinfallswinkel berechneten gut überein. *H. Freundlich.*

---

95. **Über die Zerlegung einander entsprechender Serienlinien im magnetischen Felde** von C. Runge und F. Paschen (Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. in Berlin, XIX. Sitzung vom 10. April und 26. Juni 1902). Linien der Spektren verschiedener Elemente, die nach den Seriengesetzen von Kayser und Runge einander entsprechen, werden im magnetischen Felde so zerlegt, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Abstände der Komponenten gleich sind. Treten mehrere Komponenten einer Linie auf, so erweisen sich ihre Abstände als ganzzahlige Multipla gewisser Zahlen, und diese letztern stehen wieder für Serien verschiedenen Charakters (Doublet- und Tripletserien) im Verhältnis ganzer Zahlen zueinander. *H. Freundlich.*

96. Über das Lithiumspektrum von A. Hagenbach (Drudes Annalen 9, 729. 1902). Nach den Untersuchungen von Kayser und Runge sind die Serien der Alkalimetalle aus Doppellinien zusammengesetzt (Doubletserien), und zwar nehmen die Differenzen der Schwingungszahlen der beiden Linien eines Doublets annähernd proportional dem Quadrate des Atomgewichts zu. Bei dem kleinen Atomgewicht des Lithiums musste der Abstand der beiden Linien demgemäss sehr klein sein; in der Tat war noch keine Doppellinie im *Li*-Spektrum beobachtet worden. Es gelang nun dem Verf., nach Überwindung grosser experimenteller Schwierigkeiten eine Linie des *Li*-Spektrums in eine Doppellinie zu zerlegen.

H. Freundlich.

---

97. Über eine Analogie zwischen dem elektrischen Verhalten Nernstscher Glühkörper und demjenigen leitender Gase von W. Kaufmann (Nachr. d. K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1901). Nach einer frühern Untersuchung des Verf. (Drudes Ann. 2, 158. 1900) lässt sich das Verhalten eines leitenden Gases (Minimalströme und -spannungen, Entladungspotential, intermittierende Entladungen usw.) ohne spezielle Annahmen über den innern Mechanismus des Vorgangs (Gasionen) rein elektrodynamisch daraus ableiten, dass bei einem leitenden Gas die Spannung an den Enden der Gasstrecke mit der Stromstärke durch eine empirisch gefundene Funktion, die „Charakteristik", verknüpft ist. In der vorliegenden Abhandlung zeigt der Verf. nun, dass auch bei einem leitenden Metalloxyd, wenn seine Charakteristik dem eines leitenden Gases gleicht, die Erscheinungen eines Entladungspotentials, intermittierende Entladungen usw. sich beobachten lassen, und dass die experimentell bestimmten Zahlenwerte genannter Grössen mit den theoretisch abgeleiteten übereinstimmen. *H. Freundlich.*

---

98. Über die Absorption des Lichts in Farbgläsern von R. Zsigmondy (Drudes Annalen 4, 60. 1901). Verf. hat die Absorptionsspektren verschiedener Glassorten aufgenommen, die mit Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Uranoxyd gefärbt waren. Das Spektrum hängt nicht bloss von der Natur des färbenden Oxyds, sondern auch von der Zusammensetzung des Glases ab, vor allem davon, ob in demselben saure oder basische Bestandteile vorwalten; im ersten Falle werden höhere Oxyde leicht in niedere, meist weniger stark färbende (beim Mangan z. B.) reduziert. Die färbende Kraft ist beim Kobaltoxyd sehr gross, sehr klein beim Eisenoxyd. *H. Freundlich.*

---

99. Über den Bau der Quecksilberlinien; ein Beitrag zur Auflösung feinster Spektrallinien von O. Lummer und E. Gehrcke (Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, II. Sitzung vom 9. Januar 1902). Als besonders geeignete Methode, Spektrallinien weitgehend zu zerlegen, erweist sich die Untersuchung der Interferenzringe, die bei der Reflexion eines streifend in eine planparallele Platte eintretenden Lichtstrahls entstehen. Es gelang den Verff., in dieser Weise festzustellen, dass die Linien des Quecksilberspektrums eine weit grössere Anzahl von Trabanten besitzen, als wie man es nach den Untersuchungen von Michelson und von Fabry und Perot erwarten konnte. Das abweichende Verhalten dieser Linien beim Zeemaneffekt wird so verständlich.

H. Freundlich.

Bücherschau.

Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie von A. Smith. Nach einer vom Verfasser besorgten Umarbeitung der zweiten amerikanischen Auflage ins Deutsche übertragen von F. Haber und M. Stoecker. 159 S. Karlsruhe, G. Braunsche Hofbuchdr. 1904. Preis M.3.60.

Gegenüber der Tatsache, dass bei uns seit mehr als einem halben Jahrhundert der Chemieunterricht im Laboratorium im wesentlichen unverändert mit Übungen in der qualitativen Analyse beginnt, hat sich seit einer Reihe von Jahren eine berechtigte Bewegung dahin geltend gemacht, den sehr engen Anschauungskreis, den die Probierröhrchenversuche ergeben, durch die Einbeziehung einfacherer präparativer Experimente zu erweitern. So zweifellos diese Erweiterung notwendig ist, so mannigfaltig kann sie ausgeführt werden, und demgemäss besitzt die deutsche Literatur bereits eine Anzahl auf dies Ziel gerichteter Anleitungen. Die vorliegende, die nach ihrer englischen Ausgabe bereits angezeigt worden ist, muss als eine sehr zweckmässige Lösung des Problems bezeichnet werden und wird sicher unter den lehrenden Fachgenossen, die sich dieser notwendigen Neuerung nicht entziehen wollen, Interesse erwecken und erheblichen Nutzen stiften.

W. O.

Die Ziele der Leuchttechnik von O. Lummer. 112 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1903. Preis M.2.50.

Der Titel dieser Abhandlung, welcher die erweiterte Bearbeitung eines im Berliner elektrotechnischen Verein gehaltenen Vortrages ist, lässt den grossen Umfang des Gebotenen nicht erkennen. Denn es handelt sich nicht sowohl um eine Erörterung der technischen Ausführungen und Möglichkeiten der Frage der künstlichen Beleuchtung, sondern um eine in hohem Masse klare und anschauliche Darlegung der gesamten Gesetzmässigkeiten, welche sich auf das Sehen und die Strahlung beziehen. Es bringt, mit andern Worten, der zweite Teil des Vortrags eine praktische wie theoretische Erläuterung des Kirchhoffschen Strahlungsgesetzes, wie es inzwischen durch die theoretischen Arbeiten von Bartoli, Boltzmann, Wien und Planck, sowie die experimentellen des Autors und seiner Mitarbeiter von der physikalisch-technischen Reichsanstalt sowie anderer sich entwickelt hat. Sehr wohltuend, namentlich in Anbetracht des Hörerkreises, für welchen der Vortrag bestimmt war, wirkt die wiederholte energische Betonung der reinen wissenschaftlichen Forschung als alleiniger Grundlage dauernder technischer Erfolge. „Möchte aber vor allem der Leser die Überzeugung gewinnen, dass mit der exakten und idealen Forschung, welche unbekümmert um den direkten praktischen Nutzen auch zu den unscheinbaren Problemen die Antwort sucht, zugleich auch die Quelle versiegt, der auch heute noch die so mächtig erblühte Technik bedarf. „Die naturwissenschaftliche Forschung bildet immer den sichern Boden des technischen Fortschritts, und die Industrie eines Landes wird niemals eine internationale leitende Stellung erwerben und sich erhalten können, wenn dasselbe nicht gleichzeitig an der Spitze des naturwissenschaftlichen Fortschritts steht," sagt Werner von Siemens in seinem Votum, betreffend die Gründung der physikalisch-technischen Reichsanstalt."

W. O.

Preisaufgabe.

Prof. Dr. J. H. van't Hoff hat das ihm zukommende Redaktionshonorar für den Bd. 46 (Jubelband für W. Ostwald) der Zeitschrift für physikalische Chemie zur Stellung einer Preisaufgabe bestimmt. Die Unterzeichneten sind übereingekommen, folgende Aufgabe zu stellen.

Es soll die Literatur über **Katalytische Erscheinungen** in möglichster Vollständigkeit gesammelt und systematisch geordnet werden.

Die zur Bewerbung bestimmten Arbeiten sind bis zum 30. Juni 1905 bei der Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig, Linnéstr. 2, in der üblichen Form (mit Kennwort und dem Namen des Verfassers in verschlossenem Umschlag) unter der Aufschrift „Zur Preisbewerbung" einzureichen. Der Preis beträgt

1200 Mk.

und wird je nach Befund ganz oder geteilt vergeben werden. Über die Veröffentlichung der prämiierten Arbeit oder Arbeiten werden Verhandlungen mit dem Autor vorbehalten. Das Amt der Preisrichter wird durch die Unterzeichneten ausgeübt.

Prof. Dr. J. H. van't Hoff.
Prof. Dr. S. Arrhenius.
Prof. Dr. W. Ostwald.

Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf[1]).

Von

G. Preuner.

(Mit 24 Figuren im Text.)

Die Devillesche Untersuchung über das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf aus dem Jahre 1870/71[2]) gehört zu den bekanntesten Arbeiten aus älterer Zeit, welche als empirischer Beweis für das Massenwirkungsgesetz angeführt werden können. Deville selber war freilich ein Gegner der damals in der Wissenschaft noch bekämpften Theorie der Massenwirkung, und er beabsichtigte, dieselbe durch seine mit grösster experimenteller Geschicklichkeit durchgeführten Versuche zu widerlegen. Tatsächlich aber bilden die Resultate dieser Versuche eine Bestätigung der von ihm angegriffenen Theorie.

Die folgende auf Grund der von Deville erhaltenen Zahlen zusammengestellte Tabelle zeigt dies deutlich[3]).

t	p_{H_2O}	p_{H_2}	p_{H_2O}'	p_{H_2}'	p_{H_2O}/p_{H_2}	p_{H_2O}'/p_{H_2}'
200	0.46	95.9	9.7	195.3	0.048	0.050
265	0.46	64.2	15.2	235.1	0.072	0.065
360	0.46	40.4	9.5	76.3	0.114	0.124
440	0.46	25.8	10.1	57.9	0.178	0.174
770	0.46	12.8	13.0	23.9	0.36	0.54
920	0.46	9.2	12.7	19.1	0.50	0.66
1600	0.46	5.1	16.3	11.7	0.90	1.40

Hier bedeuten p_{H_2O} und p_{H_2}, resp. p_{H_2O}' und p_{H_2}' zusammengehörende Werte des beim Gleichgewicht vorhandenen Wasserdampf- und Wasser-

[1]) Angenommen als Habilitationsschrift von der philosophischen Fakultät der Universität Kiel.

[2]) Compt. rend. **70,** 1105 und 1201; **71,** 30 (1870); eine fast wortgetreue Übersetzung dieser drei Mitteilungen befindet sich in Lieb. Ann. **157,** 71 (1872).

[3]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 960.

stoffdruckes bei einer bestimmten Temperatur, welche die erste Kolumne angibt. Die Kolumnen 5 und 6 enthalten das Verhältnis $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ und $\frac{p'_{H_2O}}{p'_{H_2}}$. Dieses Verhältnis muss aber nach dem Massenwirkungsgesetz bei gegebener Temperatur konstant sein. Denn aus der Reaktionsgleichung:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

folgt, wenn p_{H_2O} und p_{H_2} die Drucke des Wasserdampfs und Wasserstoffs sind, $\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^4 = \mathfrak{K}$ oder $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = K$. Die Sublimationsdrucke der festen Körper bleiben konstant und treten daher in der Formel nicht auf. Gerade diese Unabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von den Massen des im Apparat vorhandenen Eisens war es, welche Deville die „unter der Bezeichnung der Wirkung der Masse in die Wissenschaft eingeführte Hypothese“ verwerfen liess. Nebenbei bemerkt ist es natürlich gleichgültig, ob das betreffende Oxyd Fe_3O_4 oder ein anderes, etwa Fe_4O_5, ist. In letzterm Falle z. B. lautete die Formel $\left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^5 = \mathfrak{K}$ oder auch wieder $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ gleich Konstanz. Die obige Tabelle macht in der Tat die Konstanz dieses Verhältnisses wahrscheinlich. Freilich zeigen namentlich die Versuche bei höhern Temperaturen starke Abweichungen. Keine der Konstanten stützt sich zudem auf mehr als zwei Werte des Quotienten; denn während Deville die Temperaturen des Eisens von 200—1600° etwa variiert, begnügt er sich bei jeder dieser Temperaturen mit zwei einander ziemlich naheliegenden Werten der Wassertension. Es erklärt sich dies aus den Anschauungen, von denen Deville bei seiner Arbeit ausging.

Bei dem theoretischen Interesse, das die hier behandelte Frage bietet, schien es daher von Wichtigkeit, die Devillesche Arbeit zu wiederholen unter möglichster Vermeidung der Fehlerquellen, welche die von ihm erhaltenen Resultate trüben. Zu diesem Zwecke wurde auf Anregung von Herrn Professor Nernst die hier mitgeteilte Untersuchung ausgeführt im physik.-chem. Institut in Göttingen.

Vor allen Dingen galt es, die erwähnten Fehlerquellen bei der Devilleschen experimentellen Versuchsanordnung aufzufinden. Letztere ist ihrer geistvollen Einfachheit wegen bekannt. Das Prinzip ist kurz das folgende. In einem allseitig geschlossenen, mit Manometer versehenen Raum, der mit Hilfe einer Sprengelschen Luftpumpe völlig von Luft befreit werden kann, wird an einer Stelle Eisen auf einer hohen Temperatur, z. B. 1000°, konstant erhalten, an einer andern Wasser auf einer niedrigen, etwa 0°. Zwischen dem Eisen und dem

Wasserdampf spielt sich die Reaktion ab, wobei für jedes verschwindende Wasserdampfmolekül ein Wasserstoffmolekül entsteht. Der Wasserdampfdruck bleibt aber konstant, nämlich der Temperatur von 0° entsprechend, da wegen der Gegenwart flüssigen Wassers von 0° der bei dem Prozess verschwundene Wasserdampf durch neue Verdunstung ersetzt wird. Infolge der Wasserstoffentwicklung muss der Gesamtdruck im Gefäss also steigen. Dieser Gesamtdruck, der sich aus Wasserstoff und Wasserdampfdruck zusammensetzt, wird, wenn Gleichgewicht eingetreten, d. h. kein weiteres Steigen erfolgt, am Manometer abgelesen. Der Wasserdampfdruck ist bekannt, die Differenz ergibt den gesuchten, dazu gehörigen Wasserstoffdruck.

In der Ausführung gestaltet sich nun der Versuch nicht so ganz leicht. Deville benutzte bei Temperaturen bis 440° eine Röhre aus Glas, bei höhern Temperaturen ein Porzellanrohr als Erhitzungsraum für das schwammförmige, durch Reduktion von Eisenoxyd erhaltene Eisen. Die Erhitzung geschah im Öl- oder Quecksilberbad, in Quecksilber-, Schwefel-, Kadmium-, Zinkdampf. An die Röhre war einerseits eine kleine Retorte, anderseits ein Manometer und ein Hahn, der mit einer Sprengelschen Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden konnte, gasdicht angeschlossen. Die Retorte enthielt das flüssige Wasser, das durch Eiswasser oder fliessendes Wasserleitungswasser auf niedriger konstanter Temperatur gehalten wurde. Das Manometer war einfach eine rechtwinklig nach unten gebogene, etwa 90 cm lange Röhre, deren offenes Ende in Quecksilber tauchte. Bei höhern Temperaturen konnten die Kittstellen zwischen Porzellan und Glas beiderseitig mit Hilfe kupferner Umhüllung durch Wasser gekühlt werden.

Deville gibt Zahlen an für Temperaturen zwischen 200 und 1600°. Während er bei 200° erst nach mehrern Tagen zu einem Gleichgewicht kam, wurde dasselbe bei höhern Temperaturen viel rascher erreicht, bei den höchsten in wenigen Minuten. Er ging dabei nicht nur von der einen Seite der Reaktionsgleichung aus, indem er durch Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen Wasserstoff sich entwickeln liess, sondern er benutzte auch umgekehrt die Reduktion von Magneteisen durch überschüssigen Wasserstoff. Für letztere Art hat er allerdings nur sehr wenige Resultate mitgeteilt, doch stimmen diese verhältnismässig gut mit den Zahlen der andern Versuchsserie überein.

In Übereinstimmung mit Herrn Professor Nernst suchte ich einen wesentlichen Grund für die starken Unregelmässigkeiten der Devilleschen Resultate in dem langen Diffusionsraum, den die Glas- oder Porzellanröhren boten. Über ihre Länge wird von Deville nichts aus-

gesagt, wie überhaupt die Beschreibung der Versuchsanordnung etwas kurz gehalten ist, doch bedingt die Art ihrer Erhitzung, ihrer beiderseitigen Verbindung mit Retorte und Manometer mittels Kupferhülsen ziemlich lange Rohre. — Wenn infolge der Reaktion inmitten der Erhitzungsröhre Wasserdampf verschwindet, muss sich, damit derselbe durch neue Wasserverdunstung ersetzt wird, in dem ganzen, verhältnismässig langen und engen Raume von der Wasseroberfläche in der Retorte bis zum Quecksilber im Rohre des Manometers der Wasserdampfdruck durch Diffusion ausgleichen. In entsprechender Weise muss der überschüssige Wasserdampf, der sich aus Oxyd und Wasserstoff bildet, durch Kondensation beseitigt werden. Es lag die Vermutung nahe, dass diese Versuchsanordnung eine lange Zeitdauer zur völligen Erreichung des Gleichgewichts beanspruchte, und dass Deville in der Tat nicht immer ganz bis zu demselben gelangt war. Einige anfängliche Versuche, die in ähnlicher Weise, wie die Devilleschen angestellt worden waren und wenig günstige Resultate ergaben, wurden deshalb auch bald verlassen, und ein Hauptaugenmerk zunächst darauf gerichtet, den Diffusionsraum möglichst kurz und weit zu machen. Da mir spätere Versuche eine Bestätigung dieser Voraussetzungen zu geben schienen, habe ich auch bei dem endgültig benutzten Apparat auf dieses Prinzip ein Hauptgewicht gelegt.

Versuchsanordnung.

Die Möglichkeit, die Form des Diffusionsraumes zu variieren, bot mir in sehr günstiger Weise die bequeme Erhitzung, die ich anzuwenden in der Lage war, die Erhitzung mittels eines elektrischen Ofens.

Apparat I. Ich benutzte den in Fig. 1 abgebildeten Apparat, der beschrieben werden soll, obwohl später zu einer andern Konstruktion übergegangen wurde. In ein dünnwandiges Glasrohr von etwa 5 cm Durchmesser wurde mittels dicht gestopfter Packung aus faserigem Asbest konzentrisch eine Röhre aus gebrannter Magnesia gebracht. Diese 125 mm lange Röhre hatte einen äussern Durchmesser von 21, einen innern von 15 mm und war ihrer ganzen Länge nach mit Platindraht von 0,3 mm Dicke in etwa 2 mm Steigung umwickelt. Die Enden des Platindrahts führten durch Glasröhren, die in sie eingeschmolzen waren (*a* und *b* in Fig. 1), ins Freie und konnten mit Hilfe von Quecksilberkontakten an eine Batterie von 70 Volt Spannung angeschlossen werden. Der über das Magnesiarohr an dem einen Ende etwa 15 cm herausragende Teil des weiten Glasrohrs wurde knieförmig nach unten gebogen, zugeschmolzen und mit Hahn versehen (vergl. Fig. 1). Dieser

Teil diente zur Aufnahme von Wasser. Das andere Ende des Glasrohrs wurde verengt und ein Glasschliff (e) angeschmolzen, in den das U-förmige Manometerrohr eingesetzt werden konnte. Letzteres trug einen Hahn mit Quecksilberdichtung, der mit einer Wasserstrahlpumpe und einem H_2-Entwicklungsapparat in Verbindung zu bringen war. Nachdem das Eisen in die Magnesiaröhre geschoben worden war, wurde das Manometer mittels des Schliffes e fest in den Apparat eingesetzt, die Verbindung mit der Pumpe hergestellt und durch Saugen der knieförmige Teil mit Wasser gefüllt. Der ganze, vollkommen abschliessbare Apparat wurde unter Wasser gebracht. Zu diesem Zwecke hatte ich einen grossen Kasten aus Zinkblech mit zwei gegenüberliegenden Glasfenstern, durch welche der Stand des Manometers abgelesen werden konnte, herstellen lassen. Die Magnesiaröhre konnte mit Leichtigkeit auf eine Temperatur von 1200° erhitzt werden. Gemessen wurde diese Temperatur durch ein Thermoelement, das in ähnlicher Weise (bei c und d in Fig. 1) in die Glaswandung des Apparats eingeschmolzen war, wie der Platindraht, der den elektrischen Strom um das Magnesiumrohr führte. Die unter Wasser befindliche Glaswandung erhitzte sich trotz ihres geringen Abstandes von dem glühenden Magnesiarohr im Innern nur wenig. Wasser aus der Leitung, das fortwährend durch den Blechkasten strömte, sowie ein unter dem Kasten befindlicher grosser Fletscherbrenner ermöglichte es, die Temperatur des den ganzen Apparat umgebenden und damit auch die Temperatur des in demselben befindlichen Wassers in weiten Grenzen zu variieren und konstant zu erhalten. Im Kasten angebrachte Rührer, die durch einen kleinen Heissluftmotor getrieben wurden, sorgten für gleichmässige Erwärmung der gesamten, etwa 40 l betragenden Wassermasse. — Da der ganze Apparat von Wasser umgeben war bis auf die eine Verbindungsstelle mit der Pumpe, wo sich Quecksilberdichtung befand, war absolut gasdichter Verschluss gesichert. Durch die Hähne oder den Schliff konnten bei starkem Vakuum im Innern höchstens geringe Mengen Wasser eindringen, die nichts schadeten. Die Ablesung und Konstant-

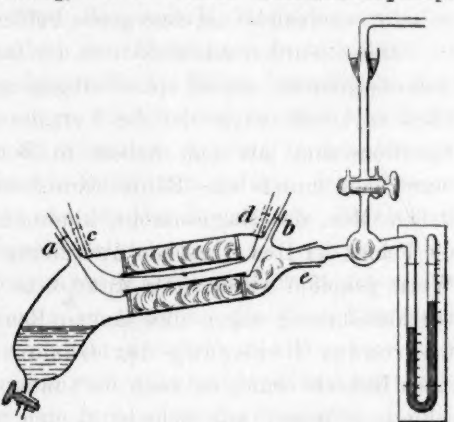


Fig. 1.

erhaltung der Temperatur machte keine Schwierigkeiten. Der Diffusionsraum der Gase war, wie Fig. 1 zeigt, nur klein. Trotz dieser Vorzüge des Apparats waren die Resultate unbrauchbar. Die Druckwerte, die in einer grossen Reihe von Versuchen erhalten worden waren, wichen so sehr voneinander ab, dass grobe Fehlerquellen vorhanden sein mussten.

Diese wurden schliesslich in der Gegenwart der grossen Menge des Asbests gesucht, worauf später eingegangen wird, und es galt nun, einen Ofen zu konstruieren, der die Vorzüge des vorigen hatte, ohne dass der Reaktionsraum mit dem Asbest in Berührung war. Um letzteres zu vermeiden, musste eine Röhre benutzt werden, welche durch den eigentlichen Ofen, das Magnesiarohr, hindurchführte, und damit waren wieder die Fehler der Devilleschen Anordnung gegeben, wenn nicht auf andere Weise geholfen wurde. Das Mittel, eine rasche Diffusion auch bei einem verhältnismässig engen und langen Raum zu bewirken, wurde in fortwährender Bewegung der Gasmassen gesucht. Die Anbringung eines Rührers wäre, da auch der unter Wasser befindliche Apparat gut schliessen muss, mit Schwierigkeiten verbunden gewesen. Bei dem starken Vakuum, das häufig im Innern herrschte, wäre bei Undichtigkeiten in kurzer Zeit der Innenraum mit eingedrungenem Wasser angefüllt gewesen, was in der Tat einige Male bei nicht genügendem Schliessen eines Hahnes passierte.

Apparat II. Schliesslich traf ich folgende einfache Einrichtung, die Fig. 2 im Prinzip darstellt.

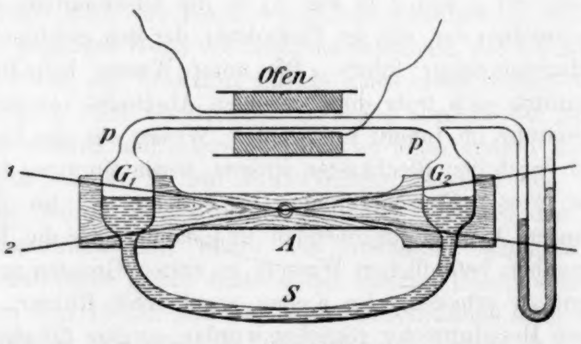


Fig. 2.

Auf einem Brette, das um die Achse bei A drehbar ist, wird der Apparat befestigt. An die Erhitzungsröhre p schliesst sich an jedem Ende ein Gefäss G an. Beide Gefässe G_1 und G_2 sind mit Wasser gefüllt und stehen untereinander durch den Schlauch S in Verbindung. Alle übrigen Teile sind in der Fig. 2 fortgelassen, nur noch der Ofen

und das Manometer sind angedeutet. Wenn das Brett, und mit ihm der gesamte Apparat mit Ofen, Manometer usw., durch schwache Drehung in die Lage 1 gebracht wird, so steigt das Wasser in G_2 und sinkt in G_1. Dadurch wird die in p gerade befindliche Gasmasse nach G_1 herausgeschoben, während neues Gasgemisch eintritt.

Wenn also das Brett zwischen den Richtungen 1 und 2 hin und her schaukelt, werden die Gase innerhalb der Röhre fortwährend durch solche aus den Gefässen G_1 und G_2 ersetzt, und es wird damit trotz der ungünstigsten Verhältnisse bei ruhendem Apparat, in dem bewegten eine schnelle Diffusion gesichert. Dabei tritt infolge der Bewegung keine Änderung des Gasdruckes ein, da der Raum, den die Gase zur Verfügung haben, stets der gleiche bleibt.

Bei der praktischen Ausführung war es diesmal etwas schwieriger, den ganzen Apparat unter Wasser zu bringen. Da diese Einrichtung sich aber bewährt hatte und vor allem gestattete, die Wasserdampftensionen in weitern Grenzen zu ändern, als dies sonst möglich gewesen wäre, wollte ich nicht darauf verzichten. Deville musste seine Wassertemperatur immer so wählen, dass sie niedriger als die Zimmertemperatur war; denn im entgegengesetzten Falle konnte sich Wasserdampf an andern Stellen als in der Retorte kondensieren, und die Tension des den Apparat erfüllenden Wasserdampfes wäre nicht sicher bekannt gewesen.

Nach verschiedenen Änderungen war die Konstruktion des Apparats, der sich schliesslich gut bewährte, die folgende (Fig. 3).

Als eigentlicher Ofen diente wieder ein Rohr (m) aus gebrannter Magnesia, wie es bei Apparat I beschrieben wurde. Dieses Rohr war mittels dichter Asbestpackung konzentrisch in ein 5 cm weites Glasrohr (n) gebracht, das 17·5 cm lang, auf jeder Seite 2·5 cm über das Magnesiarohr hinausragte. Als Reaktionsraum diente ein 25 cm langes Porzellanrohr (p) von höchstens 14 mm äusserm und mindestens 6 mm innerm Durchmesser. Dieses Rohr musste mindestens auf einer Seite glasiert sein, damit die Undurchlässigkeit für Gase gesichert wurde. Die äussere Glasur der gewöhnlichen Porzellanrohre aus der Berliner Porzellanmanufaktur schmolz leicht an der Magnesiaröhre fest, die innere Glasur aber zeigte die unangenehme Eigenschaft, mit dem oxydierten Eisen zu einem Silikat zusammenzuschmelzen und damit den Apparat unbrauchbar zu machen. Die zuerst benutzten Rohre von 13 mm äusserer, 9 mm innerer Weite waren zudem zu dünnwandig, da das Porzellan schon bei Temperaturen unter 1300° manchmal erweichte und infolge des im Innern herrschenden Vakuums deformiert wurde. Meine Erfahrungen

bei der Benutzung dieser Porzellanrohre machen mir daher auch die Devillesche Angabe, dass er bis zu Temperaturen von etwa 1600° gelangt sei, unwahrscheinlich. Am geeignetsten zeigten sich schliesslich aussen und innen glasierte Röhren aus der schwer schmelzbaren Porzellanmasse 7 der Berliner Porzellanmanufaktur. Diese Porzellanröhren hatten nur 6 mm innere Weite. Weitere Rohre hätten ein weiteres Magnesiarohr bedingt, dann hätte aber auch dessen Länge vergrössert

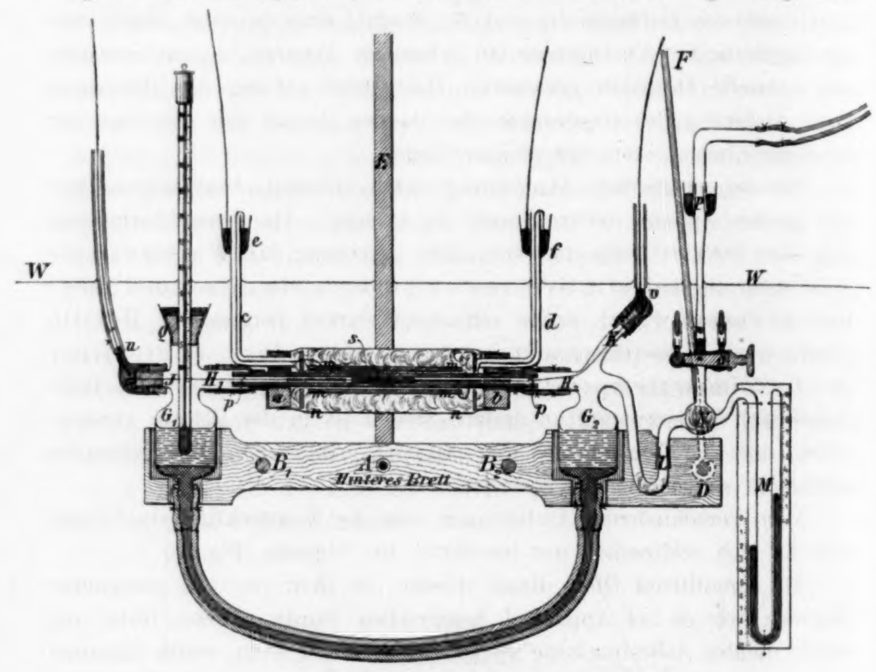


Fig. 3.

werden müssen, damit innerhalb einer genügenden Strecke im Innern gleichmässige Temperatur gesichert war. Dadurch wäre aber der ganze Apparat zu unhandlichen Dimensionen angewachsen.

Infolge dieser Beschränkung des Erhitzungsraumes wurde es einigermassen schwierig, das Eisen in geeigneter Weise hineinzubringen, zumal da neben diesem noch das Thermoelement Platz haben musste. Letzteres musste natürlich vor Berührung mit dem Eisen geschützt sein, aber die zu diesem Zwecke über das Element geschobenen, sehr dünnen Porzellanröhrchen waren nicht ohne weiteres brauchbar, da sie mit Eisenoxyd vollkommen verschmolzen, und infolgedessen das Element verdorben wurde. Für ein Platinschiffchen mit Eisenschwamm, wie es Deville anwandte, war der Raum in meiner Röhre zu eng.

Ich benutzte erst Bündel aus reinem Blumendraht, wie er zu Titrieranalysen gebraucht wird, und schliesslich bei der grössten Zahl der Versuche ein zu einem Zylinder aufgewickeltes, dünnes Blech aus reinem Eisen von etwa 25 qcm Oberfläche. Dieser Eisenblechzylinder wurde mit Platinfolie umhüllt, und mitten durch ihn hindurch führte das mit Porzellanröhrchen geschützte Thermoelement, wobei die Röhrchen wieder mit Platinfolie umgeben waren. Das Element war mit dem Eisen einigermassen fest verbunden und wurde stets mit diesem zugleich vorsichtig in das Porzellanrohr geschoben, so dass es auf beiden Enden herausragte, während der Eisenzylinder in die Mitte des Rohres kam (s auf Fig. 3). Die Gase im Apparat mussten so ihren Weg über die Oberfläche des im Querschnitt eine enge Spirale zeigenden, das Rohr fast ganz ausfüllenden Eisenbleches nehmen. Porzellanrohr und Ofen wurden in feste Verbindung durch die beiden Kautschukstopfen *a* und *b* gebracht; durch diese Stopfen gingen ausserdem in knieförmig gebogenen Glasröhren *c* und *d* die Zuleitungsdrähte zum Ofen ins Freie und konnten durch Quecksilberkontakte *e* und *f* an die 70 Volt-Batterie angeschlossen werden. Diese, etwa 2 cm dicken Kautschukstopfen brannten, obwohl ihre innere Oberfläche nur $1^1/_2$ cm von der glühenden Magnesiaröhre entfernt waren, nie in erheblichem Masse an. Nur an ihrer Berührungsfläche mit dem Porzellanrohr trat allmähliche Erweichung und Verbrennung ein, so dass sie, wenn auch stets erst nach einer längern Versuchsreihe, erneuert werden mussten. Das Porzellanrohr war in die Ansatzrohre H_1 und H_2 der Glasgefässe G_1 und G_2 geschoben und durch dickwandige Kautschukschläuche die gasdichte Verbindung zwischen H_1 und G_1, bezw. H_2 und G_2 hergestellt. Das Thermoelement führte einerseits durch den Kautschukstopfen bei *I*, anderseits bei *K* in feinen Einschnitten hindurch. Über diese Stopfen waren, wie die Figur zeigt, mit Hilfe von Korken kleine Glasglocken geschoben, die, mit Quecksilber gefüllt, es ermöglichten, das Element (*Pt, Pt–Rh*) in Kontakt mit dem Millivoltmeter zu bringen, welches zur Temperaturmessung benutzt wurde. Die über die Röhrchen *u* und *v* gezogenen Schläuche schützten die Verbindungsdrähte vor Berührung mit dem umgebenden Wasser, dessen Niveaulinie *W* angibt. An das Gefäss G_2 schloss sich mit Hilfe des Schliffes *L* das Manometer *M* an, welches Drucke bis zu 200 mm abzulesen gestattete. An dem Manometer befand sich bei *N* eine mit Glaswolle gefüllte Kugel, auf dieser angeschmolzen eine Glasröhre mit dem Hahn *O* und dem Schliff *P*. Letzterer führte durch Vermittlung von drei Hähnen einerseits zu dem Wasserstoffentwicklungsapparat, anderseits zu einer kräftigen Wasser-

strahlpumpe. Hahn und Schliff besassen Quecksilberdichtung. In das Gefäss G_1 führte durch den Stopfen Q ein in $^1/_{10}$-Grade geteiltes Thermometer. G_1 und G_2 standen mittels Druckschlauches von grosser lichter Weite miteinander in Verbindung. Der ganze Apparat wurde gehalten durch zwei, in geeigneter Weise für G_1 und G_2 ausgehöhlte Bretter, von denen in der Figur nur das hintere sichtbar ist. Bei A befand sich die Achse, um welche das Brett drehbar war. Diese Achse wurde durch eine starke Eisenstange E, an die sie rechtwinkelig befestigt war, in fester Lage gehalten. Die Gefässe G_1 und G_2 sassen so lose innerhalb der Bretter, dass sie allseitig von Wasser umspült waren. Die genauere Beschreibung der Einrichtung, welche für die Bewegung des Apparats getroffen war, kann unterbleiben. Ein Heissluftmotor übertrug seine Bewegung auf ein grosses Holzrad; ein kleineres, auf der gleichen Achse wie dieses befindliches Rad setzte wiederum ein grosses Holzrad in Bewegung, an dem, in einem radialen Schlitz verschiebbar, eine Messingstange F exzentrisch und drehbar angebracht war. Das andere Ende derselben war ebenfalls drehbar bei D an einem der Bretter, die den Apparat trugen, befestigt. Wie erwähnt, befand sich der ganze Apparat unter Wasser, und zwar in dem früher beschriebenen, durch grossen Fletscherbrenner heizbaren, durch fliessendes Wasser kühlbaren Blechkasten.

Ausführung der Versuche. Die Zusammensetzung des Apparats, die jedesmal, wenn das Porzellanrohr sprang, völlig von neuem begonnen werden musste, war etwas mühsam. Sehr vorteilhaft erwies sich dabei die Zerlegung des Gefässes G_2 und des Manometers in zwei Teile und das einfache Zusammenfügen beider mittels Schliffes (bei L). Der Apparat wurde dann unter Wasser stark evakuiert und auf seine Dichtigkeit geprüft.

Nach diesen Vorarbeiten gestaltete sich die Ausführung der Versuche sehr einfach. Die Gefässe G_1 und G_2 und ihr Verbindungsschlauch wurden zunächst mit reinem Quecksilber gefüllt und über dieses (etwa 3 cm hoch) destilliertes Wasser geschichtet, das durch Auskochen sorgfältig von absorbierten Gasen befreit war. Die Quecksilberfüllung erleichterte die Verdrängung aller Luftblasen aus dem Schlauche und das Hinüberströmen der Flüssigkeit aus einem Gefäss ins andere bei der schaukelnden Bewegung des Brettes. Der in geeigneter Weise in dem fast ganz mit Wasser gefüllten Blechkasten montierte Apparat wurde mit der Schaukelvorrichtung, dem Wasserstoffentwicklungsapparat, der Wasserstrahlpumpe der Akkumulatorenbatterie von 70, resp. 125 Volt und mit dem Millivoltmeter zur Temperaturablesung verbunden. Dann

wurde durch wiederholtes Evakuieren und Füllen mit reinem Wasserstoff die Luft in den Gefässen und dem Manometer durch Wasserstoff ersetzt und nun der elektrische Strom durch den Ofen geschickt. Die Stromstärke wurde allmählich mittels veränderlicher Widerstände von 1 bis etwa 4, $4^1/_2$ Ampère gesteigert und so der Ofen langsam auf die gewünschte Temperatur gebracht. In zwei bis höchstens drei Stunden war eine genügend konstante Temperatur der gewünschten Höhe erreicht. Während dieser Zeit war gleichzeitig das Wasser im Blechkasten (40 Liter) und damit auch das Wasser in den Gefässen G_1 und G_2 mit Hilfe des Fletscherbrenners, fliessenden Leitungswassers und der Rührer auf konstante Temperatur eingestellt worden, die ausserhalb wie innerhalb des Gefässes G_1 abgelesen werden konnte. Während je dreier Minuten etwa machte das Brett eine vollständige Schaukelbewegung, wobei der Neigungswinkel gegen die wagerechte Lage nur etwa 9° betrug. Bei dem grossen Durchmesser der Gefässe G_1 und G_2 (46 mm) genügte diese schwache Neigung, um die nur 6 ccm betragende Gasmasse im Innern der Porzellanröhre fortwährend durch solche aus den Gefässen zu ersetzen. Eine Erhöhung der Temperatur in dem Gasraum über dem Wasser trat infolge der Bewegung nicht ein, wie durch mehrfache Versuche, in denen das Quecksilbergefäss des Thermometers in G_1 sich dicht über der Wasseroberfläche befand, festgestellt wurde. Auch fand keine merkliche Temperaturschwankung bei der langsamen Bewegung der Gasmassen im Innern der Porzellanröhre statt.

Nachdem konstante Eisen- und Wassertemperatur erhalten war, konnte mit den eigentlichen Versuchen begonnen werden. Jeder derselben zerfiel in zwei Teile, indem das Gleichgewicht einerseits durch Wasserstoffentwicklung aus Fe und H_2O-Dampf, anderseits durch Wasserstoffverbrauch bei der Reduktion von Fe_3O_4, von beiden Seiten der Reaktionsgleichung erreicht wurde.

Im erstern Falle wurde evakuiert, bis der Druck, den das Manometer anzeigte, ungefähr der Tension des Wassers in den Gefässen entsprach. Dann wurde der Hahn O[1]) rasch geschlossen und von fünf zu fünf Minuten der Manometerdruck abgelesen, wobei der Apparat auf

[1]) Innerhalb der Röhre w am Hahne O befand sich die einzige Stelle des Apparats, die nach aussen nicht mit Wasser abgeschlossen war. Um auch hier völlig sichere Dichtung zu erzielen, wurde etwas Quecksilber in die Röhre gefüllt, das bei jedem erneuten Einleiten vom Wasserstoff oder Evakuieren mit einer feinen Pipette herausgesaugt werden musste. Geringe Mengen Quecksilber, die sich nicht entfernen liessen, flossen beim Öffnen des Hahnes in die Kugel N, störten hier nicht und konnten leicht beseitigt werden.

Momente in wagerechter Lage festgehalten werden musste. Die Drucksteigerung infolge der Wasserzersetzung ging anfangs sehr rasch vor sich, so dass nach fünf bis zehn Minuten nur noch wenige Millimeter an der Gleichgewichtslage fehlten. Nach einer halben Stunde meistens trat keine Änderung des Manometerdruckes mehr ein. Selten dauerte ein derartiger Versuch länger als eine Stunde.

Im zweiten Falle, wo das Gleichgewicht durch Wasserstoffabsorption erhalten werden sollte, musste erst für eine genügende Menge Fe_3O_4 im Erhitzungsraum gesorgt werden. Zu diesem Zwecke wurde längere Zeit, etwa zehn Minuten, vor jedem derartigen Versuche evakuiert. Da die aus dem Fe und H_2O-Dampf unter Bildung von Fe_3O_4 entwickelte H_2-Menge hierbei stets entfernt wurde, mussten, solange das Evakuieren andauerte, stets neue Mengen Eisen oxydiert werden. Dann wurde Wasserstoff eingelassen bis zu einem Drucke, der den nach den vorangegangenen Resultaten zu erwartenden bedeutend überstieg. (Bei zu erwartendem Gesamtdruck von 90 mm z. B. wurde Wasserstoff eingelassen, bis das Manometer 170 mm Druck anzeigte.) Der Hahn O wurde geschlossen, ein Quecksilbertropfen in die Röhre w gefüllt und die Abnahme des Druckes von fünf zu fünf Minuten beobachtet. Diese Abnahme erfolgte wieder in den ersten fünf Minuten sehr rasch, fast bis zur Gleichgewichtslage, um sich dieser dann langsam weiter zu nähern, bis nach einer halben oder höchstens einer Stunde der Versuch als beendigt angesehen werden konnte.

Im Gegensatz zu Deville, der bei sehr verschiedenen Eisentemperaturen arbeitete, begnügte ich mich mit dreien: 900, 1025, 1150°. Höhere Temperaturen gefährdeten die Haltbarkeit des Porzellanrohres, bei niedrigern (ich versuchte es bei 800°) war die Reaktionsgeschwindigkeit, wie ja auch Deville feststellte, eine ausserordentlich viel langsamere. Die Art der Erhitzung und Versuchsanordnung machte aber eine fortwährende Überwachung nötig, so dass ich auf Versuche von längerer Dauer verzichten musste. Mir lag zudem hauptsächlich daran, die Konstanz des Quotienten $\frac{\text{Wasserdampfdruck}}{\text{Wasserstoffdruck}}$ festzustellen. Ich variierte deshalb bei einer gegebenen Eisentemperatur die Wasserdampfdrucke durch Änderung der Wassertemperatur in verhältnismässig weiten Grenzen, nämlich von 10 bis 50 mm. Deville benutzte nur Wassertensionen von 4·6 bis 16 mm und konnte bei seiner Versuchsanordnung auch nicht höher gehen. Zweitens aber sollte kein Zweifel vorliegen, dass wirklich ein Gleichgewicht zwischen den reagierenden Stoffen eingetreten war. Deswegen wurde bei einer bestimmten

Wassertension und Eisentemperatur immer von beiden Seiten der Reaktionsgleichung, wie bereits erwähnt, ausgegangen. Jede dieser beiden Versuchshälften wurde aber wieder unter verschiedenen Bedingungen wiederholt, indem z. B. die Anfangsdrucke beim Schliessen des Apparats stark variiert wurden, so dass die entwickelten, resp. absorbierten Wasserstoffmengen ganz verschieden sein mussten, damit derselbe Gleichgewichtsdruck erhalten wurde (vergl. Fig. 18, Seite 403).

Trägt man bei jedem Versuch die Versuchsdauer in Minuten als Abszisse, die Millimeter Gesamtdruck als Ordinate auf, so zeigt sich, dass sich die von unten und von oben kommenden Kurven asymptotisch einer zwischen ihnen liegenden Wagerechten nähern. Die Ordinate dieser wagerechten Linie wurde als der betreffende Gleichgewichtsdruck angenommen und zur Berechnung der Konstanten benutzt.

Nach der beschriebenen Arbeitsmethode gelang es, wie die folgenden Kurven zeigen, eine grosse Reihe sicher festgestellter Gleichgewichtsdrucke zu erhalten.

Die Kurven wurden in der oben angegebenen Weise konstruiert. Die Ordinate des Anfangspunktes einer jeden Kurve stellt also jedesmal den durch Evakuieren oder Wasserstoffeinleiten im Apparate willkürlich hergestellten Anfangsdruck dar, der nach Schliessen des Hahnes O zuerst rasch, dann langsamer steigt oder fällt, um sich dem Gesamtdruck zu nähern, welcher der betreffenden Eisentemperatur und Wassertension beim Gleichgewicht entspricht. Ist dieser Druck beinahe erreicht, so verläuft die Kurve nahezu horizontal.

Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen eine recht gute Konstanz des Verhältnisses: $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$. Der Mittelwert dieses Quotienten aus sämtlichen bei einer Temperatur angestellten Versuchen ist:

$$\text{bei } 900^0 = 0{\cdot}69 = K_{900},$$
$$\text{„ } 1025^0 = 0{\cdot}78 = K_{1025}\,^{1)},$$
$$\text{„ } 1150^0 = 0{\cdot}86 = K_{1150}.$$

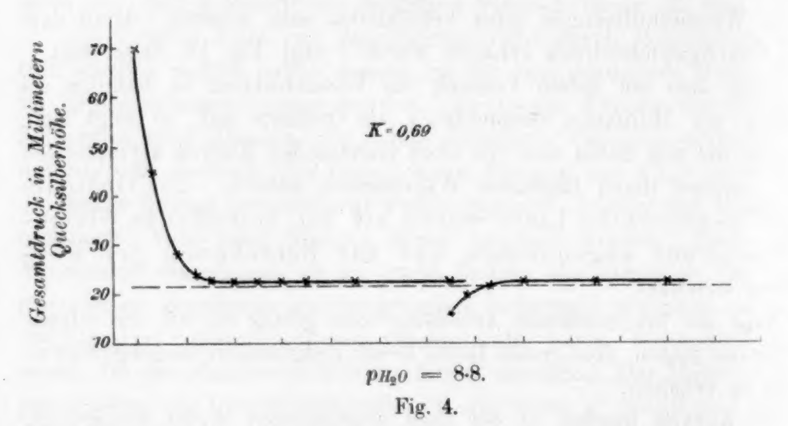
Die Horizontalen, welche diesen mittlern Werten entsprechen, sind durch punktierte Linien in den einzelnen Figuren angegeben. Sie liegen, wie es das Gleichgewicht verlangt, fast stets zwischen den wagerechten Teilen der von oben und von unten kommenden Kurven. Der jedem Versuch entsprechende Wert der Konstante K ist neben die zugehörigen Kurven gesetzt.

[1]) Es ist möglich, dass für diese Konstante die Temperatur etwas höher lag.

Serie I.

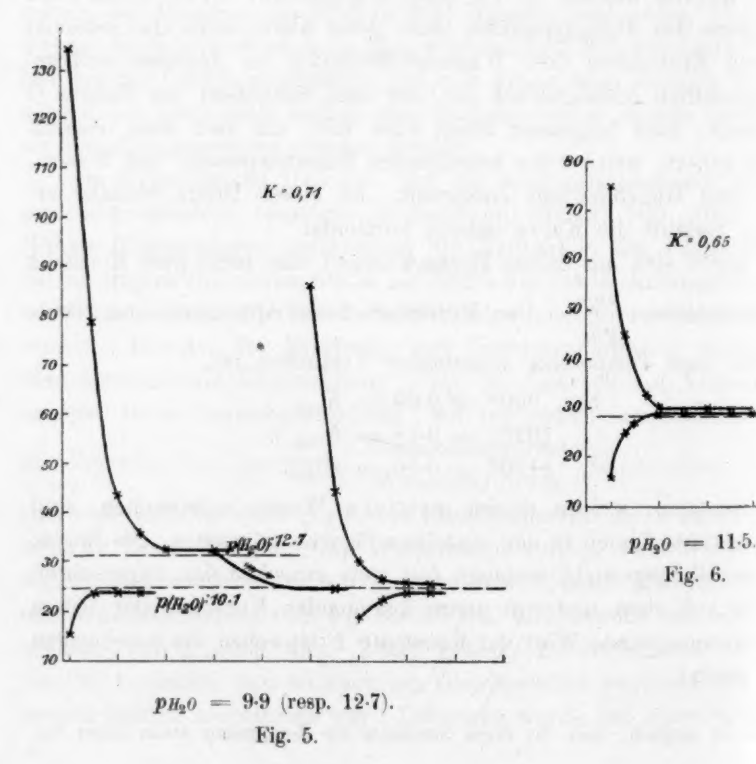
Eisentemperatur = 900°, mittlerer Wert $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0{\cdot}69.$

Der Abstand zwischen zwei Teilstrichen der Abszissenachse entspricht 10 Minuten.



$p_{H_2O} = 8{\cdot}8.$

Fig. 4.

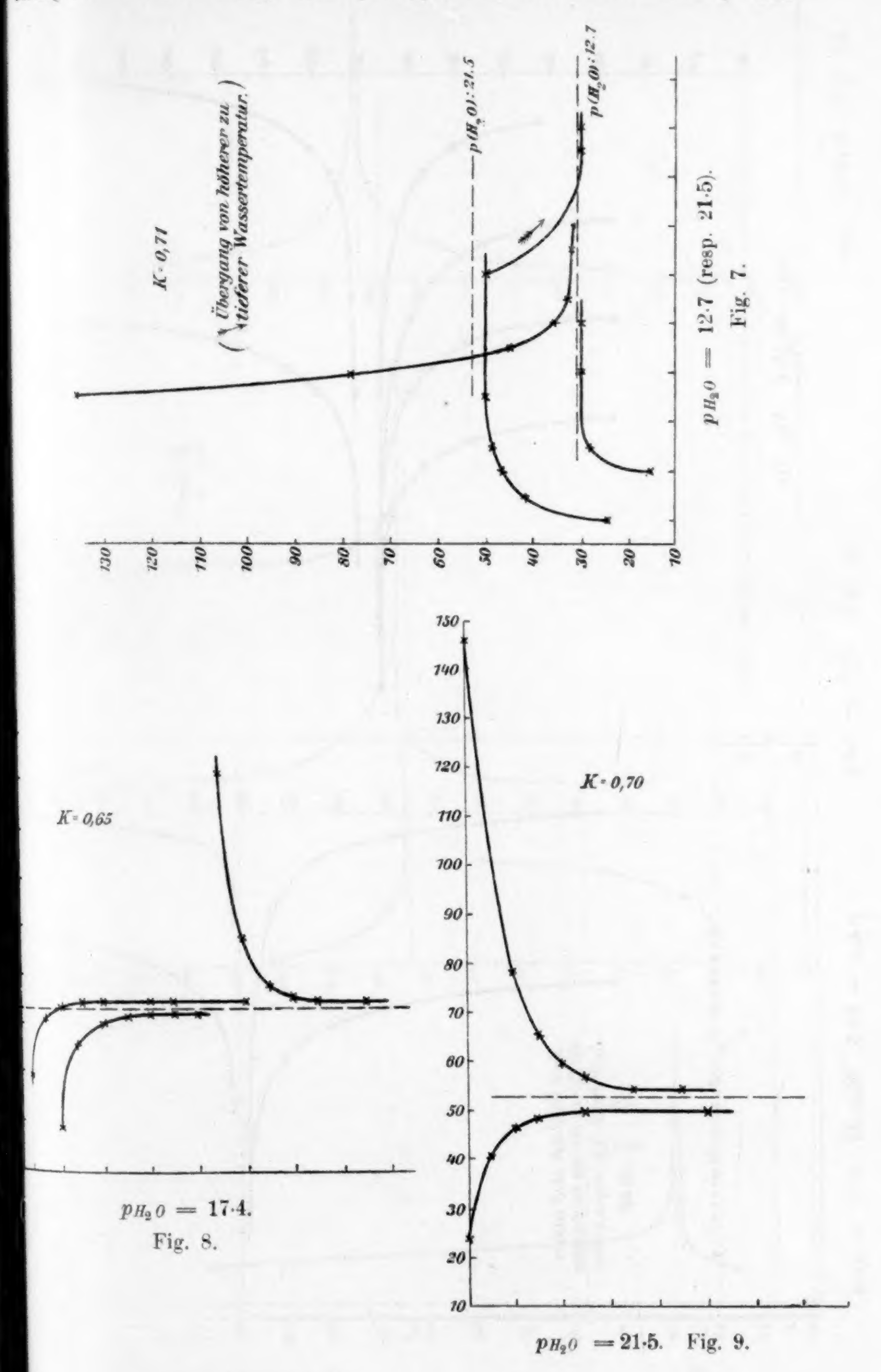


$p_{H_2O} = 9{\cdot}9$ (resp. 12·7).

Fig. 5.

$p_{H_2O} = 11{\cdot}5.$

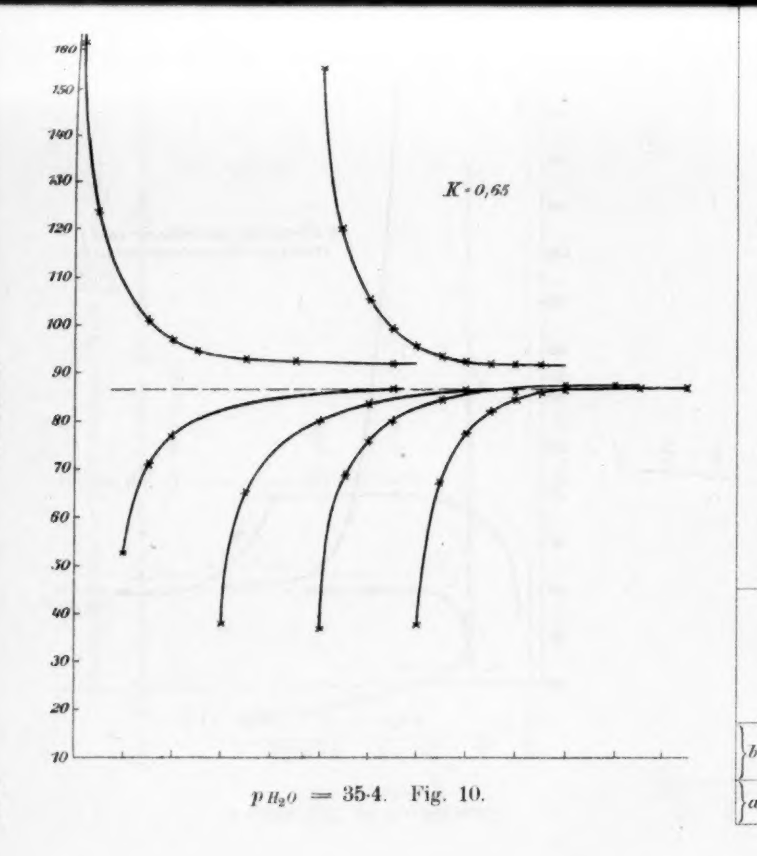
Fig. 6.



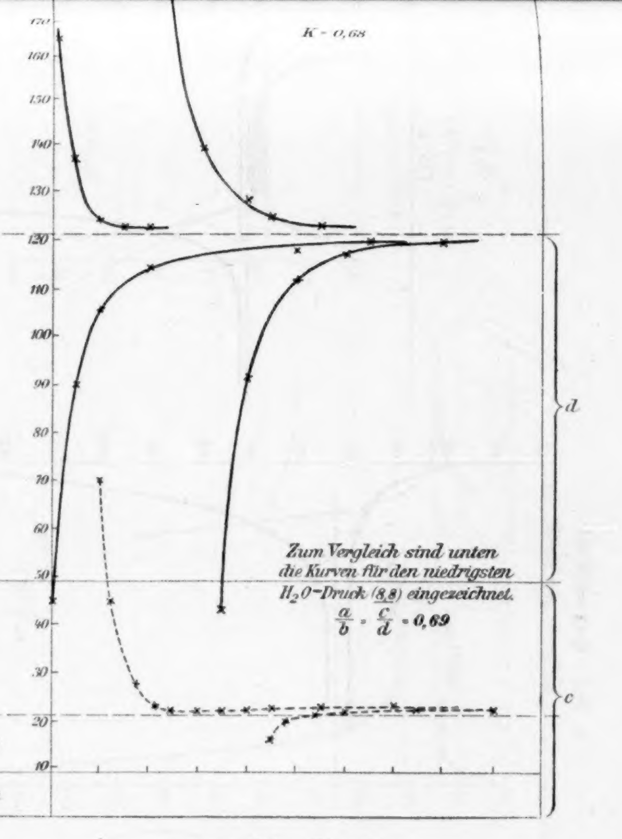
p_{H_2O} = 12·7 (resp. 21·5).
Fig. 7.

p_{H_2O} = 17·4.
Fig. 8.

p_{H_2O} = 21·5. Fig. 9.

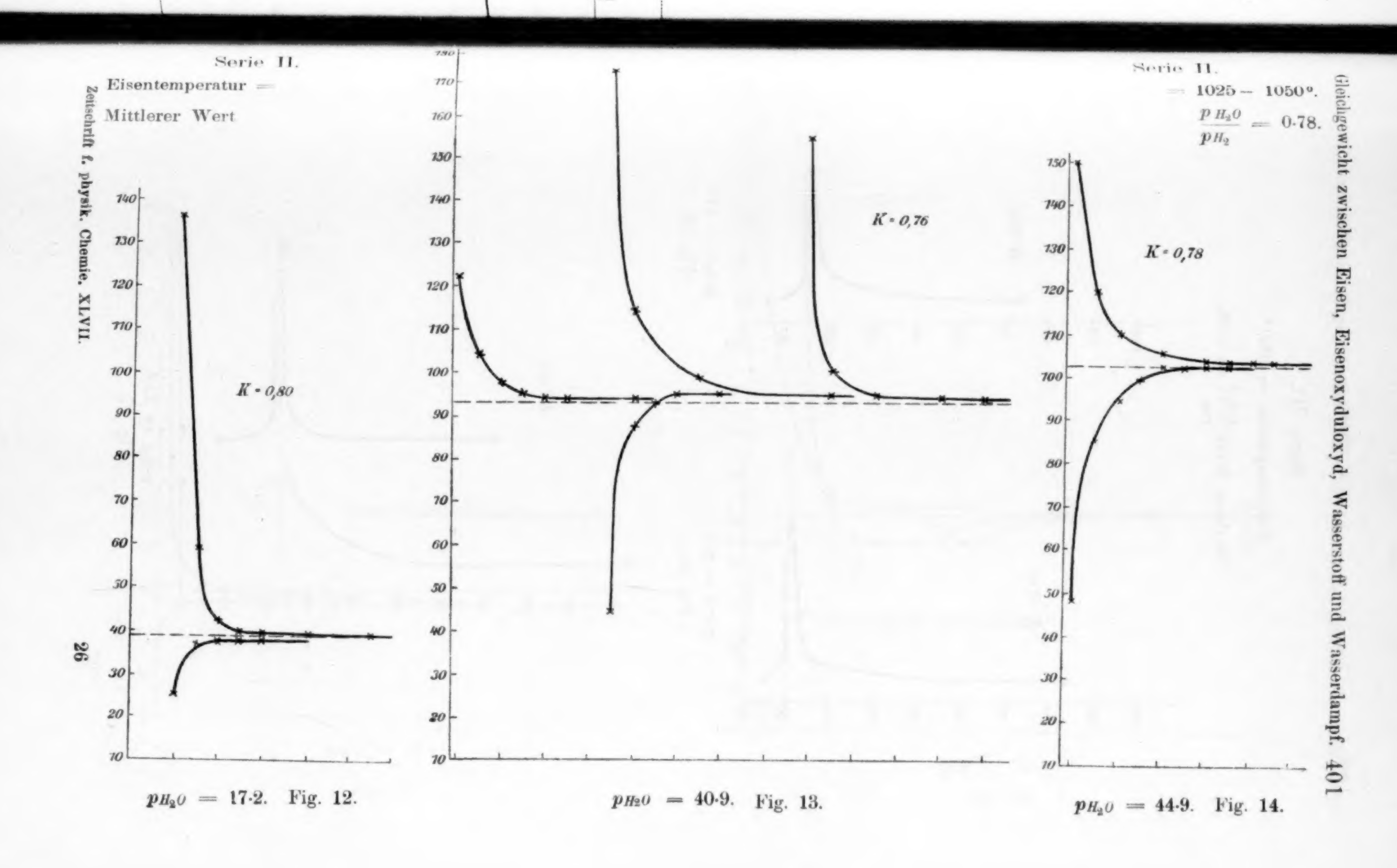


p_{H_2O} = 35·4. Fig. 10.



p_{H_2O} = 49·3. Fig. 11.

Serie II. Eisentemperatur = 1025 – 1050°. Mittlerer Wert $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0.78$.



$p_{H_2O} = 17.2$. Fig. 12.

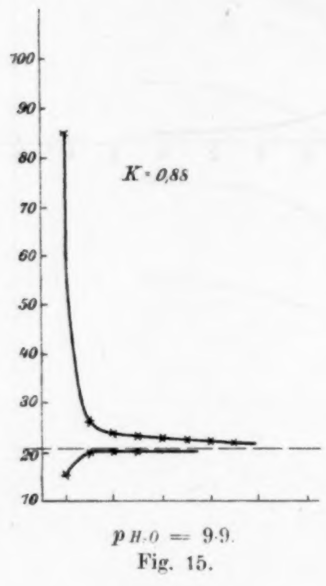
$p_{H_2O} = 40.9$. Fig. 13.

$p_{H_2O} = 44.9$. Fig. 14.

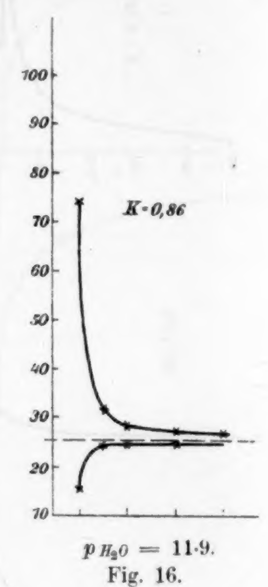
Serie III.

Eisentemperatur = 1050°.

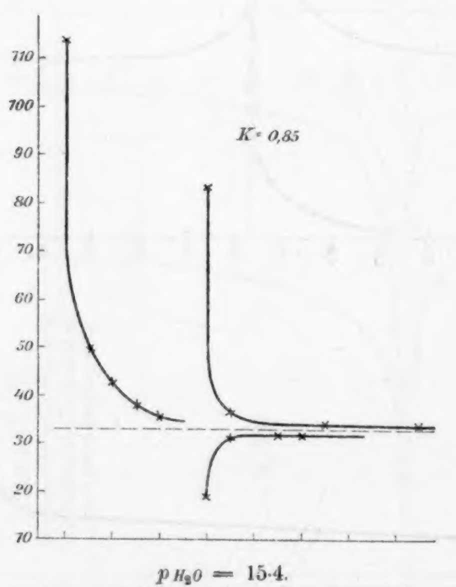
Mittlerer Wert $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0{\cdot}86$.



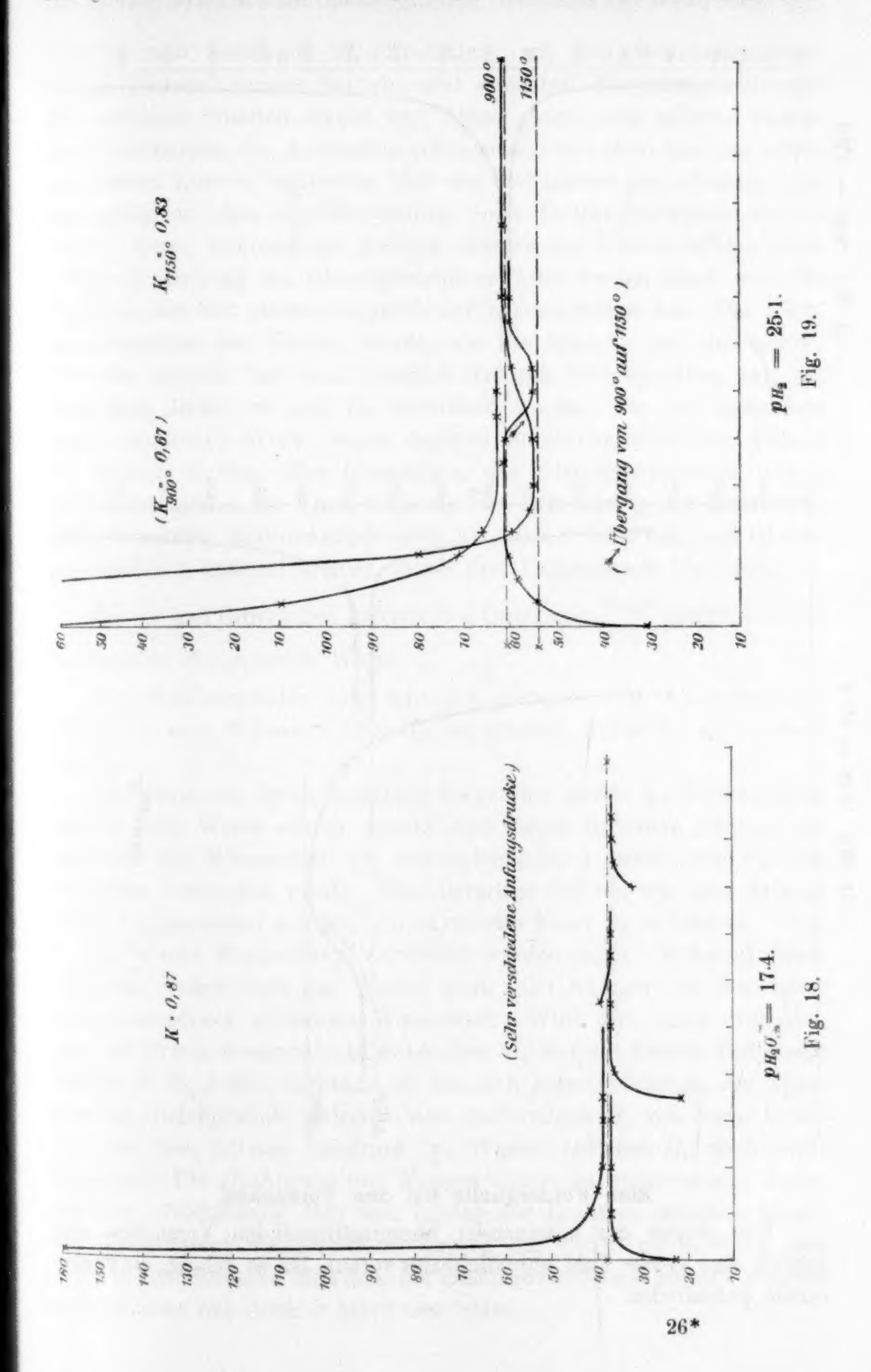
$p_{H_2O} = 9{\cdot}9$.
Fig. 15.



$p_{H_2O} = 11{\cdot}9$.
Fig. 16.



$p_{H_2O} = 15{\cdot}4$.
Fig. 17.

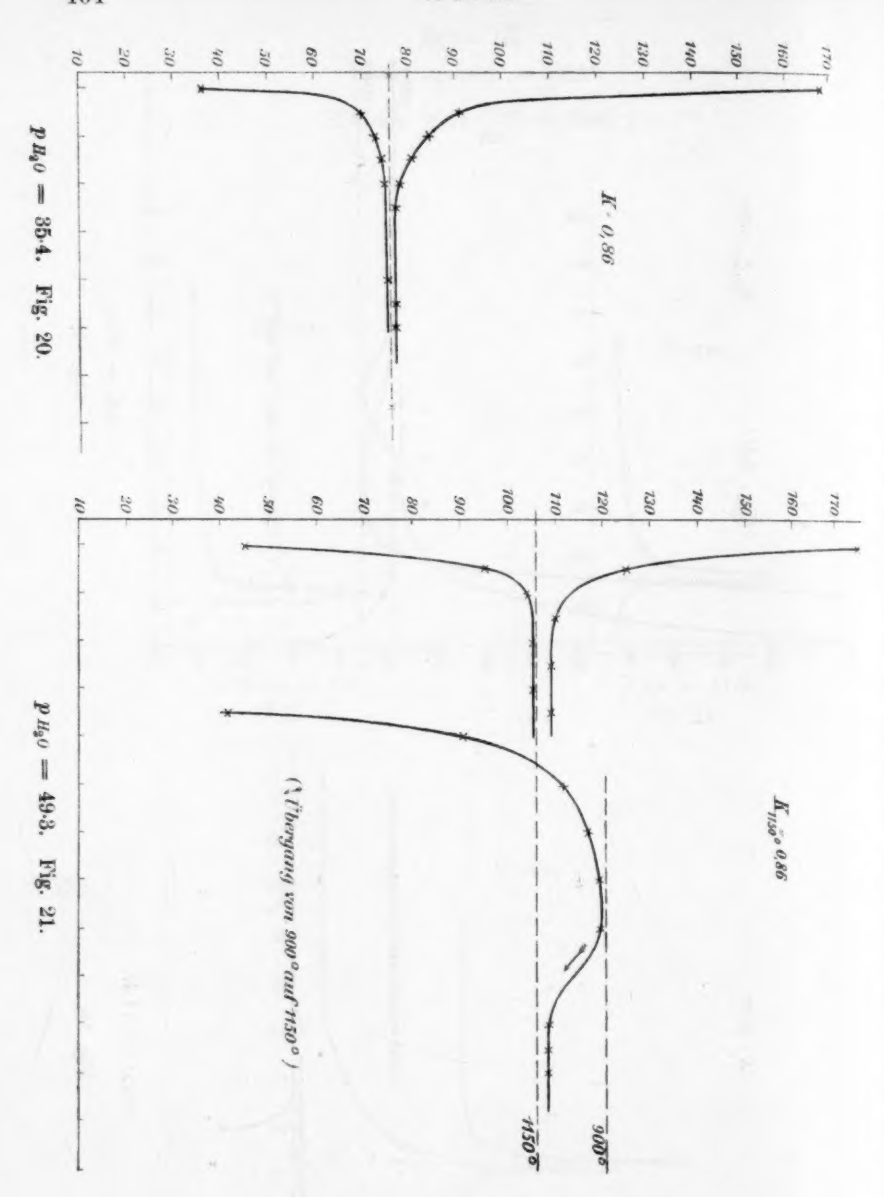


$pH_2O_s = 17{\cdot}4.$

Fig. 18.

$pH_2 = 25{\cdot}1.$

Fig. 19.



$P_{H_2O} = 35{\cdot}4$. Fig. 20.

$P_{H_2O} = 49{\cdot}3$. Fig. 21.

Eine Fehlerquelle bei den Versuchen.

Den obigen gut miteinander übereinstimmenden Versuchen ging freilich eine grosse Zahl unbrauchbarer voraus, bis es gelang, die Fehlerquelle aufzufinden.

Die nach beendigter H_2-Entwicklung auf dem Manometer abgelesenen Drucke, welche bei ein und derselben Eisentemperatur und Wassertension erhalten waren und daher gleich sein sollten, wichen stark voneinander ab. Ausserdem schossen die von oben und von unten kommenden Kurven beiderseits über das Ziel hinaus und schnitten sich gegenseitig, so dass die Berechnung eines Druckmittelwertes sinnlos wurde. Denn, während ein gewisser Abstand der Kurven infolge nicht völliger Erreichung des Gleichgewichts erwartet werden muss, wies das Gegenteil, das hier eintrat, natürlich auf Versuchsfehler hin. Das Übereinandergreifen der Kurven wurde, wie die spätern, gut stimmenden Versuche zeigten, fast ausschliesslich dadurch hervorgerufen, dass bei steigendem Druck zu viel H_2 entwickelt wurde. Die bei sinkendem Druck erhaltenen Werte waren dagegen durchschnittlich von Anfang an ziemlich richtig. Das Übersteigen der Gleichgewichtslage betrug im Durchschnitt 4 bis 6 mm. Da die zur Berechnung der Mittelwerte später benutzten Bestimmungen stets um etwa 2 bis 3 mm vom Gleichgewichtsdruck entfernt blieben, ergab dies Unterschiede bis 9 mm.

Bei solchen Differenzen lieferten die Quotienten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ natürlich völlig voneinander abweichende Werte.

Als Fehlerquelle ist, wie ich glaube, die Absorptionsfähigkeit des Wassers für H_2, so gering dieselbe ist, anzusehen.

Ich wurde zu dieser Annahme hingeführt durch die Beobachtung, dass ich gute Werte erhielt, sobald eine länger dauernde Füllung des Apparates mit Wasserstoff von Atmosphärendruck unmittelbar vor den Versuchen vermieden wurde. Eine derartige Füllung war aber anfangs häufig vorgenommen worden, um oxydiertes Eisen zu reduzieren, wenn H_2 aus *Fe* und Wasserdampf entwickelt werden sollte. Während dieser Reduktion sättigte sich das Wasser mehr oder weniger mit dem unter Atmosphärendruck stehenden Wasserstoff. Wird nun rasch evakuiert, etwa auf 25 mm Gesamtdruck, wobei dem H_2 nur ein kleiner Teil dieses Druckes, z. B. 5 mm, zukommt, so hat sich beim Schliessen des Apparates das Gleichgewicht zwischen dem gasförmigen H_2 von 5 mm Druck und dem bei 760 mm Gasdruck im Wasser gelösten H_2 noch nicht hergestellt. Die H_2-Abgabe des Wassers dauert im geschlossenen Apparate fort. Gleichzeitig tritt nun infolge der Reaktion zwischen Eisen und Wasserdampf Wasserstoffentwicklung ein, wobei, wie erwähnt, sehr rasch, in fünf bis zehn Minuten, die Gleichgewichtslage beinahe erreicht wird, so dass nur noch 2 bis 3 mm fehlen.

Die Herstellung völligen Gleichgewichts zwischen dem im Wasser gelösten und dem gasförmigen Wasserstoff nimmt aber längere Zeit in Anspruch, so dass infolge weiterer H_2-Abgabe nun eine langsame weitere Drucksteigerung um einige Millimeter eintritt, die den Versuch unbrauchbar macht.

Dass bei den Dimensionen des Apparates die Unregelmässigkeiten auf diese Weise der Grössenordnung nach sehr gut erklärbar sind, zeigt folgende Überschlagsrechnung. Die Wassermasse im Apparat beträgt etwa 90 g. Dieses Wasser wird mit H_2 bei Atmosphärendruck ziemlich gesättigt. Es werde angenommen, dass nach einem raschen Evakuieren auf 20 mm Gesamt-, 5 mm H_2-Druck, beim Schliessen des Apparates die im Wasser gelöste Wasserstoffmenge noch einem Gasdrucke von 500 mm entspräche. In den nächsten fünf bis zehn Minuten steigt der H_2-Druck infolge der eintretenden Reaktion, bis das Gleichgewicht beinahe erreicht ist, auf beispielsweise 30 mm. (Dieser Druck würde bei einer Ofentemperatur von 900° einer Wassertemperatur von ungefähr 23° entsprechen.) Es muss also eine H_2-Menge aus dem Wasser abgegeben werden, bis die gelöste Menge H_2 einem Gasdruck von ungefähr 30 mm entspricht. (Anfangs ist der Wasserstoffdruck kurze Zeit geringer, später etwas grösser.)

Für Wasser von 20° ist α der Absorptionskoeffizient von $H_2 = 0{\cdot}0181$, demnach L der Löslichkeitskoeffizient gleich $0{\cdot}0181\ (1 + \alpha t) = 0{\cdot}0182$. Sind C_{500}, C_{30} die Konzentrationen des gasförmigen H_2 bei 500 und 30 mm Druck, c_{500} und c_{30} die Konzentrationen des gelösten H_2 bei 500 und 30 mm Druck, so ist:

$$c_{500} = C_{500}.L, \qquad c_{30} = C_{30}.L.$$

Die Temperatur des Gasraumes beträgt 20° (von dem zum Teil hoch erhitzten Innenraum der Porzellanröhre kann abgesehen werden, da das Volumen desselben nur 6 ccm beträgt). In der Zustandsgleichung $p.v = n.0{\cdot}082.T$, wo p in Atmosphären, v in Litern angegeben ist, und n die Zahl der in v vorhandenen Mole bedeutet, kann für $\frac{n}{v}$ die Konzentration C gesetzt werden.

Demnach ist: $$C_{500} = \frac{500}{760.0{\cdot}082.293}$$

und: $$C_{30} = \frac{30}{760.0{\cdot}082.293}.$$

Die Zahl der von 90 ccm Wasser bei 20° abgegebenen Mole H_2 beträgt also, wenn der Gasdruck des Wasserstoffs von 500 auf 30 mm

sinkt, $\frac{(500-30).0\cdot0182.90}{760.0\cdot082.293.1000} = 0\cdot000042$.

Ferner besteht nach der Zustandsgleichung bei einer Zunahme der Anzahl im Volumen v vorhandener Mole um $n_2 - n_1$ für die Drucksteigerung $p_2 - p_1$ der Ausdruck $p_2 - p_1 = \frac{(n_2 - n_1).0\cdot082.T}{v}$. Der den Gasen im Apparat zur Verfügung stehende Raum beträgt etwa 85 ccm, für $n_2 - n_1$ wurde in dem angeführten Beispiel der Wert 0·000042 gefunden. Demnach beträgt die Drucksteigerung:

$$p_2 - p_1 = \frac{0\cdot000042.293.0\cdot082.1000.760}{85} = 9\,\text{mm}.$$

Die Absorption des Wasserstoffs durch das im Apparat vorhandene Wasser genügt also durchaus, um die beobachtete Drucksteigerung über den Gleichgewichtspunkt hinaus in allen derartigen Fällen zu erklären.

Nun könnte man gegen diese Erklärung einwenden, dass die überschüssige H_2-Menge infolge der Reaktion $Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$ wieder entfernt wird. Hier aber kommt in Betracht, dass ursprünglich wegen der Reduktion kein Fe_3O_4 im Apparat vorhanden war, die infolge der H_2-Entwicklung aus Eisen und Wasserdampf entstandene Fe_3O_4-Menge aber eine so geringe ist, dass bei der umgekehrten Reaktion das Gleichgewicht erst nach sehr langer Zeit erreicht wird. Denn wenn auch für das Gleichgewicht selber die Masse der festen Körper nicht in Betracht kommt, so hängt die Zeitdauer, in der sich das Gleichgewicht einstellt, doch in hohem Masse von der Grösse der Oberfläche der festen Körper ab. Bei dem oben angenommenen Fall steigt der H_2-Druck von 5 auf 30 mm. Bei dieser Druckzunahme hat die Zahl der Mole H_2, welche in einem Volumen $v = \frac{85}{1000}$ Liter neu entstehen, nach der Gleichung:

$$n_2 - n_1 = \frac{(p_2 - p_1).v}{0\cdot082.T} \text{ den Wert } \frac{25.85}{760.1000.293.0\cdot082} = 0\cdot00012.$$

Auf je vier Mole H_2 kommt ein Mol Fe_3O_4, demnach entstehen 0·00003 Mole Fe_3O_4 gleich 0·007 g, also eine äusserst geringe Menge.

Der weitere Einwand, dass trotz der geringen Menge gebildeten Eisenoxyduloxyds die Oberfläche desselben nicht klein zu sein braucht, dass vielmehr die gesamte Eisenoberfläche von Eisenoxyduloxyd überzogen wird, nur je nach der entstandenen Menge in grösserer oder geringerer Schichtstärke, erledigt sich durch die Überlegung, dass dann immer das Eisen völlig verschwinden müsste, und von einem Gleich-

gewicht zwischen Fe, H_2O, Fe_3O_4 und H_2 nicht die Rede sein könnte. Man muss sich die gesamte Metalloberfläche durch die aufeinanderfolgenden Reduktionen und Oxydationen aufgelockert denken.

Während eine Drucksteigerung über die Gleichgewichtslage hinaus häufig eintrat, war, wie erwähnt, bei der entgegengesetzten Reaktion eine zu starke Druckabnahme selten zu beobachten. Bei der besprochenen Fehlerquelle erklärt sich dies zum Teil aus der verhältnismässig grossen Menge Eisen, die stets im Erhitzungsraum vorhanden war.

Der wesentliche Grund ist aber der, dass bei diesen Versuchen, wie leicht einzusehen ist, die Differenz zwischen dem Wasserstoffdruck, der beim Beginn des Versuchs im Apparat vorhanden war, und jenem, bei welchem das Wasser mit H_2 gesättigt war, nie gross werden konnte.

Die beschriebene Fehlerquelle erklärt vielleicht auch zum Teil die Unregelmässigkeiten der Devilleschen Resultate; denn dieser arbeitete unter ganz ähnlichen Versuchsbedingungen. Er brachte bei der grossen Mehrzahl seiner Beobachtungen nur reines Eisen in den Ofen, und der Raum, der den Gasen in seinem, der Hauptsache nach nur aus einem röhrenförmigen Teile bestehenden Apparat zur Verfügung stand, war sicher nicht grösser als in dem meinigen. Gut stimmen würde hiermit, dass die Devilleschen Versuche bei niedrigen Eisentemperaturen viel bessere Resultate gaben als bei hohen. Bei diesen niedrigen Temperaturen ist eben die Reaktionsgeschwindigkeit eine so sehr viel langsamere, dass das Gleichgewicht zwischen Fe, Fe_3O_4, H_2 und H_2O viel später erreicht wird, als das zwischen gasförmigem und gelöstem H_2. Damit fällt aber die besprochene Fehlerquelle fort.

Schliesslich ist sehr wahrscheinlich, dass die völlig voneinander abweichenden Versuchsresultate im Apparat I ähnliche Gründe haben, indem hier für die Absorption des H_2 nicht nur das Wasser im Apparat, sondern auch die poröse Magnesiaröhre und die grosse Menge faserigen Asbests, mit denen die Gase in Berührung standen, in Betracht kamen.

Die obigen Ausführungen werden durch folgende Figuren erläutert.

Die Kurven in Figur 22 wurden hintereinander unter ganz gleichen Bedingungen erhalten, nur wurde bei den Kurven I der Apparat vor den Versuchen längere Zeit mit H_2 gefüllt, während dies bei den Kurven II sorgfältig vermieden wurde. Die Kurven II geben befriedigende, die Kurven I bedeutend zu grosse Werte.

Die Kurven in Fig. 23 wurden ohne Gegenwart von Eisen im Ofen erhalten. Die Versuche wurden hintereinander bei gleichen Bedingungen angestellt. Nur enthielt wieder bei den Beobachtungen, welche den Kurven I zugrunde liegen, das Wasser überschüssigen

gelösten H_2, bei den Kurven II nicht. Während bei den Kurven I eine Drucksteigerung bis zu 9 mm eintritt, bleibt bei den Kurven II der Druck konstant gleich dem Anfangsdruck beim Schliessen des Apparates.

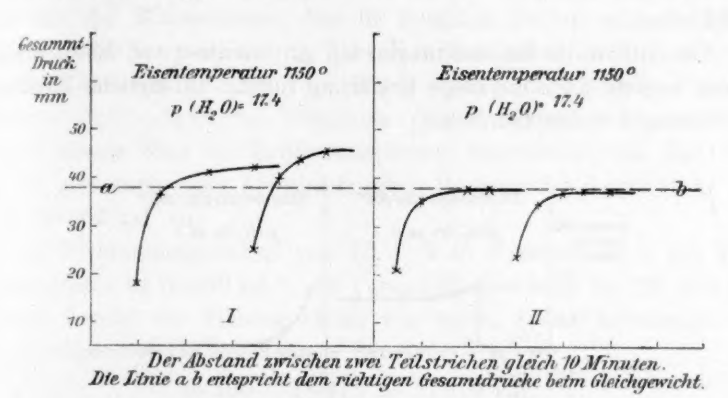


Fig. 22.

Die Kurven in Fig. 24 illustrieren die langsame Oxydation des H_2 bei Gegenwart sehr geringer Mengen Fe_3O_4. Nachdem das im Apparat vorhandene Oxyd durch Einleiten von H_2 reduziert worden war, wurde der Hahn O geschlossen. In den nächsten zehn Minuten

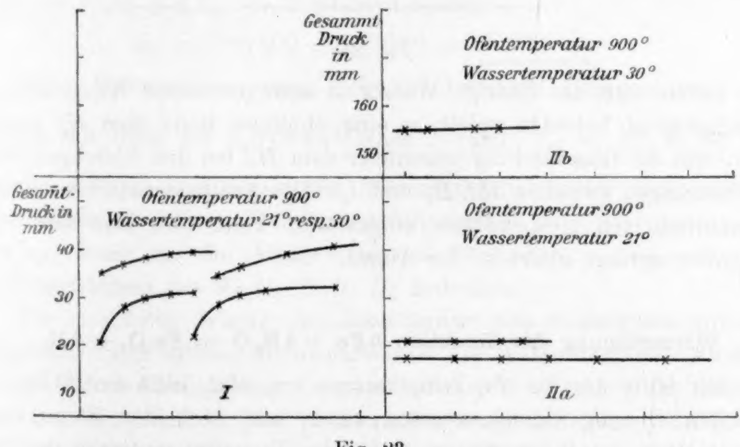


Fig. 23.

stieg der Druck auf 115 mm, wobei infolge der H_2-Entwicklung etwas Fe_3O_4 gebildet wurde. Dann wurde durch Einleiten von Wasserstoff der Druck auf 127 mm gesteigert. Die unter diesen Umständen bei Gegenwart sehr geringer Fe_3O_4-Mengen erfolgende Druckabnahme war,

wie die Figur zeigt, eine sehr schwache, während bei dem Versuche, den Kurve II darstellt, bei dem für reichliche Menge Fe_3O_4 im Erhitzungsraum gesorgt worden war, sehr bald die Gleichgewichtslage (in der Figur angegeben durch die wagerechte Linie *ab*) beinahe erreicht wurde.

Namentlich die Beobachtungen bei Abwesenheit von Eisen machen meiner Ansicht nach die obige Erklärung für das anfängliche Misslingen der Versuche wahrscheinlich.

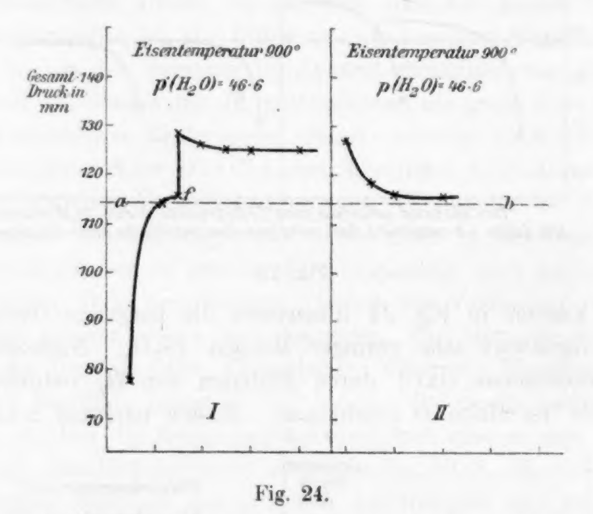


Fig. 24.

Indem sich das flüssige Wasser in untergeordneter Weise an dem Gleichgewicht beteiligt, spielt es eine ähnliche Rolle dem H_2 gegenüber, wie die Glaswandung gegenüber dem HJ bei den Gleichgewichtsbestimmungen zwischen HJ, H_2 und J_2. Die Analogie zwischen diesem, bekanntlich von Bodenstein aufgeklärten Falle und dem hier vorliegenden springt sofort in die Augen.

Wärmetönung der Reaktion $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$.

Mit Hilfe der für die Temperaturen von 900, 1025 und 1150° ermittelten Gleichgewichtskonstanten kann man nach der Formel von van 't Hoff die Wärmetönung Q für das Temperaturintervall von 900 bis 1025°, resp. von 1025 bis 1150° berechnen. Benutzt man die für 900 und 1025° erhaltenen Konstanten, so entsteht für Q der Ausdruck:

$$Q_{960} = -4 \cdot \frac{4{\cdot}584.(\log 0{\cdot}69 - \log 0{\cdot}78).1173.1298}{125} = 11\,900 \text{ kal.}$$

Nun ist die Bildungswärme $\mathfrak{Q}$ des Fe_3O_4 bei Zimmertemperatur bekannt. Sie beträgt nach Ostwald[1]) 264700 kal. (Berechnet aus der Wärmetönung bei der Auflösung von Eisenoxyduloxyd in Salzsäure, aus der Bildungswärme von Eisenchlorür und Eisenchlorid in wässeriger Lösung, aus der Wärmetönung für die Reaktion $2\,Cl + aq = 2\,H\,Cl\,aq + O$). Bei der Besprechung der Devilleschen Arbeit wird in dem genannten Lehrbuch (2^2, 960) die Wärmetönung der Reaktion $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$ bei Glühhitze gleich 264800 kal. genommen, während dieser Wert für Zimmertemperatur anzuwenden ist. Le Chatelier[2]) gibt nach einer kalorimetrischen Bestimmung Berthelots den Wert 268800 kal. an.

Die Verbrennungswärme von $H_2 + O$ zu flüssigem H_2O von Zimmertemperatur ist 68400 kal.[3]), die Verdampfungswärme bei 20° 613 kal., demnach beträgt die Bildungswärme von einem Mol Wasserdampf von Zimmertemperatur bei konstantem Drucke:

$$68400 - 18 \cdot 613 = 57370 \text{ kal.}$$

Da bei konstantem Drucke $^1/_2$ Mol verschwindet, ist die Verbindungswärme q bei konstantem Volumen $q = 57080$ kal.

Nimmt man als Verbrennungswärme des Eisens zu Eisenoxyduloxyd den zwischen 264700 und 268800 liegenden mittlern Wert $\mathfrak{Q} = 266800$, so erhält man für die Wärmetönung der Reaktion $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$ bei Zimmertemperatur:

$$Q_{17} = 266800 - 4 \cdot 57080 = \underline{38480 \text{ kal.}}$$

Diese Wärmetönung lässt sich auf beliebige Temperaturen umrechnen mit Hilfe der Kirchhoffschen Formel $\frac{dQ}{dT} = \Sigma c$, in der die Reaktionswärme als Funktion der Wärmekapazitäten der reagierenden Stoffe erscheint. Σc ist in diesem Falle gleich $3\,c_{Fe} + 4\,c_{H_2O} - (c_{Fe_3O_4} + 4\,c_{H_2})$, wenn c_{Fe} die Atomwärme des Fe und $c_{Fe_3O_4}$, c_{H_2O}, c_{H_2} die Molekularwärmen des Fe_3O_4, H_2O, H_2 bedeuten.

Die spezifische Wärme der Gase ändert sich beträchtlich mit der Temperatur. Die mittlere Molekularwärme des Wasserdampfes zwischen 17 und 960° bei konstantem Volumen hat den Wert 8·55[4]), die mittlere Molekularwärme des H_2 (der permanenten Gase) den Wert 5·26[4]).

Die spezifische Wärme des Eisens ändert sich sehr stark und in

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**^{1}, 299.
[2]) Compt. rend. **120**, 623 (1895).
[3]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**^{1}, 99.
[4]) Vergl. Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie (3. Aufl.) 49.

komplizierter Weise mit der Temperatur. Als mittlere Atomwärme gibt die Rechnung im Temperaturintervall von 17 bis 960° den Wert 10·13[1]).

Die Molekularwärme des Fe_3O_4 ist 38·9 kal.[2]). Die Abhängigkeit dieser Molekularwärme von der Temperatur ist nicht ermittelt. Nimmt man dieselbe als konstant an, so ergibt sich für die Wärmetönung der Reaktion $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$ bei 960², berechnet mit Hilfe der Bildungswärme des Fe_3O_4 und H_2O bei Zimmertemperatur und der Wärmekapazitäten der reagierenden Stoffe, die Gleichung:

$$Q_{960} = 38480 + [3.10{\cdot}13 + 4.8{\cdot}55 - (38{\cdot}9 + 4.5{\cdot}26)].943 = \underline{42890\text{ kal.}}$$

Auf Grund der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion waren 11900 kal. für Q_{960} gefunden worden. Die beiden Werte für Q weichen also sehr voneinander ab[3]).

Diese grosse Differenz wird sich dadurch etwas verkleinern, dass für die Molekularwärme des Eisenoxydoxyduls ein grösserer Wert als der eben benutzte einzusetzen ist. Denn es ist anzunehmen, dass die Molekularwärme des Fe_3O_4 in ähnlicher Weise mit der Temperatur wächst, wie die des Eisens. Indessen wird immer noch ein grosser Unterschied zwischen den beiden auf verschiedenen Wegen berechneten Wärmetönungen bleiben.

Eine Erklärung dieser Differenz ist vielleicht darin zu suchen, dass man die van't Hoffsche Formel hier nur mit gewissen Modifikationen anwenden darf. Treffen Gase mit festen Körpern zusammen, so wird bei Benutzung der van't Hoffschen Formel gewöhnlich angenommen, dass ein gewisser, sehr kleiner Bruchteil der festen Körper sublimiert, dass die chemische Reaktion nur zwischen Gasmolekeln stattfindet, und dass der Vorgang im ganzen Reaktionsraum ein gleichmässiger ist. Man kann nun die Anschauung, dass die Reaktion sich nur zwischen den gasförmigen Teilchen vollzieht, beibehalten, aber den besondern Charakter, welcher der Grenzschicht zukommt, stärker betonen. Es ist die Hypothese aufgestellt worden, dass bei dem Übergang vom festen Körper zum Gas die Dichtigkeit keinen Sprung mache, sondern sich stetig

---

[1]) Berechnet nach den Angaben in Ostwalds Lehrbuch der allgem. Chemie 2¹, 299.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2¹, 299.

[3]) Diese grosse Verschiedenheit der beiden Werte bleibt bestehen, auch wenn man andere Oxydationsstufen des Eisens bei der Einwirkung des Wasserdampfes annimmt, z. B. die Reaktion $Fe + H_2O = FeO + H_2$ der Rechnung zugrunde legt.

ändere, wenn auch sehr schnell, und dass infolgedessen die Sublimationsspannung und die Partialdrucke der Gase in der unmittelbaren Nähe eines festen Körpers erheblich grössere Werte als im übrigen Raum haben (indem die Attraktionskräfte des festen Körpers hinzutreten). Der chemische Prozess findet offenbar auch in dem Grenzgebiet statt, aber der Einfluss, den diese an der Oberfläche des festen Körpers sich abspielende Reaktion auf das Gesamtresultat hat, wird in den verschiedenen Fällen ein verschieden grosser sein; er wird wenig ausmachen, wenn der Sublimationsdruck im ganzen Reaktionsraum verhältnismässig gross ist, dagegen stärker ins Gewicht fallen bei sehr kleinen Sublimationsdrucken, wie wir sie bei dem Eisen und seinen Oxyden annehmen müssen. Um die van't Hoffsche Formel auf das Grenzgebiet anwenden zu können, müsste man letzteres parallel zur Oberfläche in eine Anzahl äusserst dünner Schichten zerlegen, innerhalb derer die einzelnen Partialdrucke angenähert konstante Werte hätten, und die Formel für jede einzelne Schicht ansetzen. In diesen Schichten werden aber die Sublimationsspannungen der festen Körper schneller abnehmen als die übrigen Partialdrucke, so dass der ganze Vorgang von Schicht zu Schicht ein anderer wird. Man gelangt hiernach zu dem Schlusse, dass sobald das Oberflächengebiet eine erhebliche Bedeutung neben dem übrigen Reaktionsraum annimmt, das Gesamtresultat von demjenigen abweichen wird, das man bei der gewöhnlichen Anwendung der van't Hoffschen Gleichung erhält.

Es ist zu erwähnen, dass das Resultat, welches sich aus meinen Beobachtungen ergibt, angenähert mit dem übereinstimmt, welches Baur und Glaessner in ihrer Arbeit: „Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure“ [1]), erhalten haben.

Die genannten Forscher bestimmten die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen:

$$FeO + CO = Fe + CO_2,$$

und:

$$Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$$

für Temperaturen von 350 bis 950°.

Bei dem Vergleich der Wärmetönungen dieser Reaktionen, berechnet einerseits mit Hilfe der van't Hoffschen Formel aus den Gleichgewichtskonstanten, anderseits mit Hilfe der kalorimetrisch gemessenen Bildungswärmen und der Wärmekapazitäten nach dem Kirch-

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 3. 354 (1903).

hoffschen Satze, stellte sich heraus, dass die Werte nicht nur nicht übereinstimmten, sondern sogar entgegengesetzte Vorzeichen hatten.

Auch hier ist der Sublimationsdruck der festen Körper Fe_3O_4, Fe und FeO für die Reaktion wesentlich.

Aus der Änderung der Konstanten mit der Temperatur in den betreffenden Reaktionen ergeben sich nach der Formel von van't Hoff die Wärmetönungen, so dass man die thermochemischen Gleichungen:

$$Fe + CO_2 = FeO + CO + Q^I \qquad (1)$$

und:

$$3\,FeO + CO_2 = Fe_3O_4 + CO + Q^{II} \qquad (2)$$

erhält. Nimmt man zu (1) und (2) die thermochemische Gleichung:

$$CO + O = CO_2 + Q^{III} \qquad (3)$$

hinzu und addiert die drei Gleichungen, nachdem man die erste mit 3 und die dritte mit 4 multipliziert hat, so ergibt sich:

$$3\,Fe + 2\,O_2 = Fe_3O_4 + 3\,Q^I + Q^{II} + 4\,Q^{III},$$

oder:

$$\mathfrak{Q} = 3\,Q^I + Q^{II} + 4\,Q^{III}.$$

Q^I ist negativ, da, wie aus der Arbeit von Baur und Glaessner folgt, die Bildung von $FeO + CO$ aus $Fe + CO_2$ mit Wärmeabsorption verbunden ist. Man findet für Q^I bei 960° nach der van't Hoffschen Formel: $Q^I_{960} = -11270$ kal.[1]).

In entsprechender Weise folgt für Q^{II}_{960} aus den Gleichgewichtskonstanten der Reaktion:

$$3\,FeO + CO_2 = Fe_3O_4 + CO$$

für die absoluten Temperaturen 1213 und 1263°:

$$Q^{II}_{960} = 4530 \text{ kal.}$$

Für Q^{III} sind bei Zimmertemperatur und konstantem Drucke 68300 kal. von Berthelot[2]) bestimmt worden. Nach dem Kirchhoffschen Satz ist:

$$Q^{III}_{960} = 68300 + (c_{CO} + {}^1/_2 c_{O_2} - c_{CO_2})\,.\,948,$$

wenn c_{CO}, c_{CO_2}, c_{O_2} die Molekularwärmen des CO, CO_2 und O_2 bedeuten. Die mittlere Molekularwärme des O_2 und CO zwischen 17 und 960° hat den Wert 7·26[3]), die mittlere Molekularwärme des CO_2 zwischen diesen Temperaturen den Wert 12·92[3]).

---

[1]) Es erschien mir angebracht, bei der obern Kurve in Figur 2 der zitierten Abhandlung von Baur und Glaessner dem aufsteigenden Ast, der den hier benutzten Quotienten $\frac{\%\,CO}{\%\,CO_2}$ darstellt, eine etwas weniger steile Richtung zu geben. Auf das Resultat hat dies keinen wesentlichen Einfluss.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 173.

[3]) Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie, loc. cit.

Demnach ist Q^{III}_{960} bei konstantem Druck:

$$Q^{III}_{960}\,(p\ \text{konstant}) = 66380\ \text{kal.}$$

Für Q^{III}_{960} bei konstantem Volumen folgt hieraus der Wert 65140 kal.

Für die Verbrennungswärme $\mathfrak{Q}$ des Eisens zu Eisenoxyduloxyd war der Ausdruck:

$$\mathfrak{Q} = 3\,Q^{I} + Q^{II} + 4\,Q^{III}$$

gefunden worden. Für diese Verbrennungswärme bei 960° findet man also den Wert:

$$\mathfrak{Q}_{960} = 3.(-11270) + 4530 + 4.65140 = \underline{231280\ \text{kal.}}$$

Der so berechnete Wert für q_{960} soll nun mit demjenigen verglichen werden, der aus den von mir ermittelten Gleichgewichtskonstanten folgt. Man hat die Gleichung:

$$\mathfrak{Q}_{960} = Q_{960} + 4.q_{960},$$

wo, wie oben, durch Q_{960} die Wärmetönung der Reaktion $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$ und durch q_{960} die Bildungswärme des Wasserdampfes — beides bei 960° und konstantem Volumen — bezeichnet wird.

Die van't Hoffsche Gleichung ergab für Q_{960} den Wert 11900 kal. Aus der Kirchhoffschen Formel folgt für q_{960} der Wert:

$$q_{960} = 56460\ \text{kal.}$$

Diese Werte liefern für $\mathfrak{Q}_{960}$ den Ausdruck:

$$\mathfrak{Q}_{960} = 11900 + 4.56460 = 237740\ \text{kal.},$$

der sich von dem Werte 231280 kal., welcher aus den Baur-Glaessnerschen Gleichgewichtskonstanten folgte, nicht erheblich unterscheidet. Setzt man dagegen für die Wärmetönung Q_{960} den Wert 42890 kal. ein, der den kalorimetrischen Messungen entspricht, so erhält man für $\mathfrak{Q}_{960}$ die Zahl 268730 kal., der von den beiden obigen Werten stark abweicht.

Dafür, dass die grosse Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Wärmetönung nicht auf Beobachtungsfehler meiner Untersuchung zurückzuführen ist, spricht nebst dem Vergleich mit den Baur-Glaessnerschen Resultaten der Umstand, dass die Wärmetönung, welche aus den Devilleschen Beobachtungen folgt, in weit besserer Übereinstimmung mit meinen Werten ist, als mit denen, welche man nach den kalorimetrischen Messungen enthält.

In der folgenden Tabelle stehen in der zweiten Kolumne die wahrscheinlichsten Werte der Gleichgewichtskonstanten, welche sich aus der Devilleschen Arbeit ergeben. Die erste Kolumne enthält die Temperaturen, zu welchen die betreffenden Konstanten gehören, die dritte gibt die Wärmetönungen an, welche sich nach der van't Hoffschen

Formel aus je zwei aufeinanderfolgenden Konstanten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ für das betreffende Temperaturintervall berechnen.

Temperatur	p_{H_2O} / p_{H_2}	Q
200°	0·049	
		10670
265	0·069	
		15560
360	0·119	
		19130
440	0·176	
		21810
770	0·540	
		13250
920	0·660	

Aus meinen Beobachtungen folgt:

Temperatur	p_{H_2O} / p_{H_2}	Q
900°	0·69	
		11900
1025	0·78	
		11490
1150	0·86	

Die Resultate meiner Beobachtungen sind im vorhergehenden in den Kurven dargestellt worden. In den nachstehenden Tabellen sind die Werte der Quotienten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ für die einzelnen Versuche zusammengestellt.

In diesen Tabellen geben die in Klammern gesetzten Zahlen der Kolumne 1 die Nummern der Figuren an, welche zu den Versuchen gehören. In Kolumne 4 steht der bei H_2-Verbrauch, in Kolumne 5 der bei H_2-Entwicklung erreichte Gesamtdruck $p_{H_2O} + p_{H_2}$, welcher bei einem Wasserdampfdruck, den Kolumne 3 angibt, beobachtet wurde. Kolumne 6 enthält den Mittelwert des aus Kolumne 4 und 5 folgenden H_2-Druckes. Kolumne 7 enthält das Verhältnis $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$, das verhältnismässig geringe Unterschiede aufweist.

Eisentemperatur 900°, Mittelwert von $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0·69$.

Nummer des Versuchs	Wasser-temperatur	p_{H_2O} in mm	$p_{H_2O} + p_{H_2}$ (Abnehmender Druck)	$p_{H_2O} + p_{H_2}$ (Zunehmender Druck)	p_{H_2} (Mittelwert)	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
1 (4)	9·4	8·8	22·5	22·2	13·5	0·65
2 (5)	11·3	10·0	25·2 25·0	23·5 23·2	14·2	0·70
3 (6)	13·4	11·5	30·0	28·8	17·9	0·65
4 (7)	15·0	12·7	32·0 31·0	29·5	18·0	0·71

Nummer des Versuchs	Wasser-temperatur	p_{H_2O} in mm	$p_{H_2O}+p_{H_2}$ (Abnehmender Druck)	$p_{H_2O}+p_{H_2}$ (Zunehmender Druck)	p_{H_2} (Mittelwert)	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
5 (8)	20·0	17·4	44·5	44·3 41·5 41·8 41·7	26·0	0·67
6 (9)	23·5	21·5	54·2	50·0	30·6	0·70
7	26·1	25·1	63·0	62·0	37·4	0·67
8	31·8	35·0	87·0		(52·0)	0·67
9 (10)	32·0	35·4	92·0 92·0	87·0 86·5 86·0 87·0	54·1	0·65
10	34·0	39·6	98·8	97·2 97·6	58·5	0·68
11	37·0	46·6	116·0		(69·4)	0·67
12 (11)	38·0	49·3	122·5 123·0	119·5 119·6	71·8	0·68
Eisentemperatur 1025—1050°, Mittelwert von $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0·78$.						
1 (12)	19·8	17·2	39·2	38·2	21·5	0·80
2 (13)	34·6	40·9	94·0 95·0 95·0	95·0	53·9	0·76
3 (14)	36·3	44·9	103·5	102·2	57·9	0·78
Eisentemperatur 1150°. Mittelwert von $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0·86$.						
1 (15)	11·2	9·9	22·2	20·2	11·3	0·88
2 (16)	14·0	11·9	27·0	24·5	13·8	0.86
3 (17)	18·0	15·4	36·0 34·0	32·0	18·1	0·85
4 (18)	20·0	17·4	37·0 38·8	36·5 37·0 37·0	19·9	0·87
5 (19)	26·1	25·1	55·2 55·5		(30·4)	(0·83)
6	28·6	29·1	67·0		37·9	—
7 (20)	32·0	35·4	77·0	76·0	41·1	0·86
8 (21)	38·0	49·3	109·0 109·0	106·0	58·2	0·86

Kiel, August 1903.

Die Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols[1].

Von

Walther Löb und **Roy W. Moore**.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

A. Einleitung. — B. Über den Reduktionsvorgang. — C. Experimenteller Teil: Allgemeine Angaben, die Reduktion mit konstantem Kathodenpotential.

A. Einleitung.

Der Einfluss des Kathodenmetalles bei der Reduktion des Nitrobenzols ist bereits seit längerer Zeit bekannt und für präparative und technische Zwecke in weiterm Umfange ausgenutzt worden. So fand Elbs[2]), dass der Ersatz einer Platinkathode durch eine aus Zink die Bildung von Anilin aus Nitrobenzol wesentlich begünstige; ebenso entsteht an einer Bleikathode nach Versuchen desselben Forschers[3]) weit mehr Anilin neben Amidophenol, als an einer Platinkathode. Löb[4]) fand später, dass die fast quantitative Darstellung des Anilins aus Nitrobenzol in salzsaurer Lösung mittels einer Bleikathode gelingt. Eine umfassende technische Ausnutzung des Einflusses des Kathodenmaterials zur Anilindarstellung verdankt man den Untersuchungen von C. F. Boehringer & Söhne, welche sich ihre Resultate in einer Reihe von Patenten[5]) haben schützen lassen. Das Wesen ihrer Verfahren besteht darin, dass man Nitrobenzol in saurer Lösung oder Suspension unter Einleiten des elektrischen Stromes mittels einer indifferenten Elektrode und unter Zusatz eines Zinn-, Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- oder Quecksilbersalzes, oder der betreffenden Metallkomponenten in fein verteilter

---

[1]) Auszug aus einer von Roy W. Moore dem Worcester Polytechnic Institute zur Erlangung der Doktorwürde am 28. Sept. 1903 vorgelegten Arbeit.

[2]) Chemiker-Zeitung 17, 209.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 472. Siehe auch Elbs und Silbermann Ebenda 7, 589.

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 430.

[5]) D. R. P. Nr. 116942 und 117007.

Form reduziert. An Stelle des Zinnsalzes können auch Kathoden aus Zinn benutzt werden.

Dass der Zusatz eines Metallsalzes bei Anwendung einer unangreifbaren Kathode wie eine solche aus dem Metalle des Salzes wirkt, ist von Elbs und Silbermann[1]) für Zink bestätigt worden. Ferner wies Löb[2]) nach, dass die Benzidinbildung aus Azobenzol oder Azoxybenzol in salzsaurem Elektrolyten in Gegenwart von Zinnchlorür und einer indifferenten Kathode, oder bei Anwendung einer Zinnkathode gelingt, während sie ohne Zusatz eines Zinnsalzes an einer Platin- oder Quecksilberkathode fast ganz ausbleibt.

Nicht weniger bemerkbar ist der Einfluss des Kathodenmaterials bei der Reduktion des Nitrobenzols im alkalischen Elektrolyten. Löb[2]) gewann an einer Platinkathode in wässeriger Natronlauge fast ausschliesslich Azoxybenzol, während Azobenzol entsteht, wenn man in Gegenwart von Metallkathoden oder unter Zusatz von Metallsalzen, deren Oxyde in Alkalien löslich sind, wie Blei, Zink, Zinn, elektrolytisch reduziert[3]).

An Kupferkathoden hingegen, zumal bei Zusatz von metallischem Kupferpulver oder an einer unangreifbaren Kathode mit demselben Zusatz ist das Hauptprodukt der elektrischen Reduktion in wässeriger Natronlauge Anilin[4]).

Das Beobachtungsmaterial über den Einfluss des Kathodenmetalles ist also ein recht umfangreiches, jedoch herrscht über die Rolle, die es bei der Reduktionswirkung spielt, noch Unklarheit. Dieselbe ist in erster Linie auf den Mangel an zweckmässig angestellten Versuchen zurückzuführen, dann aber auch auf das Fehlen einer einheitlichen und ausreichenden Anschauung über den elektrolytischen Reduktionsprozess überhaupt. Es ist zwar eine Reihe von Vorstellungen geäussert worden, die sich aber nur einzelnen Fällen anschliessen und zum Teil ohne Versuche auf andere Verhältnisse übertragen sind.

Die bisher geäusserten Anschauungen sind die folgenden.

Elbs[5]) glaubt, die spezifische Wirkung, welche er bei der Reduktion des Nitrobenzols an Zink- und Bleielektroden beobachtet hat, auf chemische Reaktionen zwischen Metall und Depolarisator zurückführen zu müssen. Das durch diese Reaktionen in den Elektrolyten gelangende

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 320. 333. 597.

[3]) D. R. P. Nr. 121899 und 121900 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.

[4]) D. R. P. Nr. 130742 von C. F. Boehringer & Söhne.

[5]) Chemiker-Zeitung **17**, 209; Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 474.

Metall soll weiterhin durch die Stromwirkung immer wieder auf der Kathode niedergeschlagen werden, so dass die eigentliche Reduktion ein rein chemischer Vorgang und von den elektrischen Verhältnissen unabhängig bleibt.

Dem gegenüber verwirft Haber[1]) eine Erklärung der Erscheinungen aus einer chemischen Wechelwirkung zwischen Metall und Depolarisator und aus spezifischen Metallwirkungen, wie sie Elbs zur Deutung seiner Resultate annimmt. Er erteilt die Reduktionsarbeit lediglich den Ionen des Elektrolyten, in saurer Lösung den Wasserstoffionen, in alkalischer den Wasserstoff- oder den Natriumionen. Diese letzte Frage lässt er offen. Nach seiner Auffassung scheiden sich diese Ionen zunächst in oder auf der Elektrodenoberfläche ab und erteilen der Kathode ein bestimmtes, von den Stromverhältnissen und der chemischen Natur des Metalles abhängiges Potential. Von der Elektrode aus treten die abgeschiedenen Ionen mit einer Reduktionsenergie, die von der Grösse des Potentials abhängt, in den Elektrolyten zurück. Eine chemische Wirkung des Metalles gilt ihm als ausgeschlossen; die spezifische besteht lediglich in dem jedem Metall zukommenden Potentialwert, welcher durch die Ionen des Elektrolyten der Elektrode aufgezwungen wird. Die Ionen des Kathodenmetalles, auch des angreifbaren, beteiligen sich nach dieser Auffassung überhaupt nicht an der elektrolytischen Reduktion. Wenn chemische Wirkung zwischen Metall und Depolarisator an irgend einer Stelle der Kathode stattfindet, so habe dieser Vorgang als ein unabhängig nebenher verlaufender mit dem elektrischen nichts zu tun.

Tafel[2]) hingegen sieht von einer Abscheidung der reduzierenden Ionen auf der Elektrode überhaupt ab und stellt für die Reduktion des Kaffeïns folgende prinzipielle Grundlage auf: „Die Reduktion des Kaffeïns wird direkt von den Wasserstoffionen bewirkt, kann aber von ihnen nur nach Massgabe der Möglichkeit bewirkt werden, ihre elektrische Ladung an die Kathode abzugeben,“ was durch folgende Form ausgedrückt wird:

$$\text{I.}\quad C_8H_{10}O_2N_4 + 4H^{\cdot} = C_8H_{12}ON_4 + H_2O + 4e.$$

„Durch diese Bedingung ist die Reaktion auf die der Kathodenfläche direkt anliegende Flüssigkeitsschicht beschränkt.“

„Diese Einschränkung gilt ebenso für eine zweite Reaktion, welche mit I. in Konkurrenz tritt, nämlich für die Bildung gasförmigen Wasserstoffs aus Wasserstoffionen:

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506; Diese Zeitschr. **32**, 193 (1900).
[2]) Diese Zeitschr. **34**, 199 (1900).

II. $2H^{\cdot} = H_2 + 2e$.

Die Möglichkeit, die elektrische Ladung an die Kathode abzugeben, wird für die Wasserstoffionen durch den Stromdurchgang herbeigeführt, und in jedem Falle werden die beiden Reaktionen von dieser Möglichkeit in einem bestimmten Verhältnis Gebrauch machen, sie werden sich in einem bestimmten Verhältnis in den vorhandenen Strom teilen. Das Teilungsverhältnis ist gegeben durch die Geschwindigkeit, mit der jede der beiden Reaktionen I. und II. unter den herrschenden Bedingungen verlaufen würde, wenn die andere ausgeschlossen wäre."

Chilesotti[1]) zieht aus seinen Versuchen über die Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung bei Gegenwart von Kupfer- oder Ferrisalzen folgenden Schluss: „Der Strom reduziert anfangs, wie er es auch bei Abwesenheit der genannten Salze tut, den Nitrokörper zum Arylhydroxylamin und schlägt zugleich schwammiges Kupfer nieder oder erzeugt Ferrosalz. Diese reduzieren nun ihrerseits auch während der Elektrolyse auf rein chemischem Wege das Arylhydroxylamin mit grosser Geschwindigkeit zum Amin. Dabei gehen sie wieder in das Kupferion oder das Ferriion über und bieten sich dem Strom aufs neue dar. Ob dieser nun auch nebenher, bei dem durch das Kupfer-, bezw. das Ferrosalz gegebenen Kathodenpotential primär die Reduktion des Arylhydroxylamins zum Amin bewirken kann, bleibt noch eine offene, jedenfalls ohne weiteres nicht zu verneinende Frage."

Schliesslich ist hier noch der von Nernst in die Wissenschaft eingeführte Begriff der „Überspannung" zu erwähnen. Caspari[2]) hat auf Veranlassung von Nernst Versuche über das Entladungspotential des Wasserstoffs angestellt und gefunden, dass an platiniertem Platin der Wasserstoff bei einer Überspannung von nur 0·005 Volt entweicht, blankes Platin besitzt bereits eine Überspannung von 0·09 Volt, dann folgen Nickel mit 0·21, Kupfer mit 0·23, Zinn mit 0·53, Blei mit 0·64, Zink mit 0·70 und Quecksilber mit 0·78 Volt. Nernst führt diese Überspannungen auf die verschiedenen Löslichkeiten des Wasserstoffs in den Metallen zurück. Je höher die Überspannung, desto stärker ist die Reduktionsenergie.

Mit dieser Auffassung stehen mehrere Beobachtungen im Einklang. Tafel[3]) fand z. B. für die Reduktion des schwer reduzierbaren Kaffeïns Blei- und Quecksilberelektroden sehr geeignet; Löb[4]) wählte zur Re-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 768.
[2]) Diese Zeitschr. **30**, 89 (1899).
[3]) Diese Zeitschr. **34**, 227 (1900).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 320. 333.

duktion des Azo- und Azoxybenzols in saurer Lösung gleichfalls Quecksilberelektroden.

Jedoch liegt dem Erklärungsversuch der Kathodenmetallwirkung mit Hilfe der Überspannung, ebenso wie der Auffassung Habers die Annahme unangreifbarer Kathoden, auf oder in denen sich die Wasserstoffionen des Elektrolyten abscheiden, zugrunde. Nicht eingeschlossen in diese Betrachtungsformen aber sind die zahlreichen Fälle, bei denen Ionen aus dem Kathodenmetall in den Elektrolyten eintreten. Hier tritt die Möglichkeit hinzu, dass diese Ionen selbst reduzierend wirken, eine Möglichkeit, auf die zuerst Löb[1]) hingewiesen hat, und für welche eine ganze Anzahl chemischer Erscheinungen sprechen.

Haber glaubt freilich, auch für die angreifbaren Kathoden mit der Annahme auszukommen, dass durch die Abscheidung des Wasserstoffs auf ihnen ein ganz bestimmtes Potential geschaffen wird, wodurch die dem Metall typischen Reduktionswirkungen zustande kommen. Doch fehlt Versuchsmaterial, das diese Ansicht irgendwie stützen könnte. Jedenfalls ist die Frage, ob sich an angreifbaren Kathoden Wasserstoff, ob sich das Metall selbst betätigt, bisher noch nicht einwandfrei beantwortet.

Ferner aber ist es noch ganz unentschieden, in welcher Weise die spezifische Metallwirkung zum Ausdruck kommt, ob rein chemische Reaktionen vorliegen, die etwa im Elbsschen Sinne unabhängig von dem elektrischen Prozesse verlaufen, ob sich elektrische und chemische Wirkungen superponieren, oder ob schliesslich eine Grösse, das Potential, bei jeder Art der Elektrode für den Verlauf des Prozesses massgebend ist, wie Haber annimmt.

Der Aufklärung dieser Verhältnisse dient die folgende Arbeit. Wir werden zunächst eine einheitliche, für unangreifbare und angreifbare Kathoden geltende Anschauung über den elektrischen Reduktionsmechanismus klarlegen und begründen, wobei wir einige experimentelle Ergebnisse dieser Arbeit vorwegnehmen.

Für die zweite Frage, inwieweit das Kathodenpotential massgebend für die Reduktionsenergie an allen Kathoden ist, suchten wir die Antwort durch Versuche der Art zu finden, dass wir an den Kathoden aus den verschiedenen Metallen oder an Platinkathoden mit Zusätzen der entsprechenden Metallverbindungen stets die ganze Reduktion bei einem und demselben konstanten Potential durchführten und das Ergebnis der Reduktion qualitativ und quantitativ bestimmten. Als

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 39; Diese Zeitschr. **34**, 641 (1900).

experimentellen Fall für diesen Teil unserer Untersuchung wählten wir die Reduktion des Nitrobenzols in 2%iger, wässeriger Natronlauge. Hier tritt die Wirkung des Kathodenmetalles nach den vorliegenden Ergebnissen evident hervor: mit Platin- und Nickelkathoden entsteht Azoxybenzol, mit Blei-, Zinn- und Zinkkathoden Azobenzol, und mit Kupferkathoden, zumal in Gegenwart von Kupferpulver, Anilin, wie wir eingangs erwähnten. Alle diese verschiedenen Wirkungen scheinen lediglich durch die Wahl des Metalles bedingt, da nach den Vorschriften den elektrischen Verhältnissen ein ziemlich weiter Spielraum gelassen ist.

B. Über den Reduktionsvorgang.

Im folgenden werden wir zweierlei auseinandersetzen: zunächst die Gründe, welche unter Umständen eine Reduktion durch ein Metall als die wahrscheinlichste erscheinen lassen, sodann eine einheitliche Auffassung des ganzen Reduktionsmechanismus. Und zwar sehen wir in der von Tafel für die Reduktion des Kaffeïns in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden gegebenen Anschauung die einfachste und die einzige, welche bei der Übertragung auf angreifbare Kathoden der uns notwendig erscheinenden Annahme einer Reduktion durch das Metall selbst ohne Schwierigkeit Rechnung trägt.

1.

Wir unterscheiden unangreifbare und angreifbare Kathoden. Erstere sind solche, welche in Gegenwart des Depolarisators mit oder ohne Stromdurchgang keine Ionen in den Elektrolyten senden. Zu ihnen gehören in den von uns geprüften Fällen Platin und Nickel. Als angreifbare bezeichnen wir diejenigen Kathoden, welche in Gegenwart des Depolarisators mit oder ohne Stromdurchgang Ionen in den Elektrolyten eintreten lassen. Zu ihnen gehören Kupfer, Zinn, Zink und Blei.

Eine Reduktionswirkung, welche in einer Sauerstoffentziehung besteht, kann durch jedes in den reaktionsfähigen Zustand versetzte Kation des Elektrolyten an der Kathode bewirkt werden. An unangreifbaren Kathoden kommen hierfür nur die Wasserstoff- und — in alkalischer Flüssigkeit — die Natriumionen in Betracht. Welche Gründe für die Annahme sprechen, dass bei alkalischer Lösung in erster Linie die Natriumionen die Reduktionsarbeit besorgen, ist von Löb[1]) vor einigen Jahren ausführlich dargelegt worden. Dass in untergeordnetem Masse auch die Wasserstoffionen reduzierend tätig sind, ist wahrscheinlich, da

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 641 (1900).

ein Teilungsverhältnis in der Reduktionstätigkeit zwischen Wasserstoff- und Natriumionen nach Massgabe ihrer spezifischen Wirkung und ihrer Konzentration an der Kathode, kurz: nach Massgabe ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Depolarisator eintreten wird.

Dass bezüglich der Sauerstoff entziehenden Wirkung in dieser Hinsicht die Natriumionen im alkalischen Elektrolyten den Wasserstoffionen weit überlegen sind, darf ohne weiteres als das wahrscheinlichere angenommen werden.

In welcher Weise Reduktionsprodukte, die, wie Anilin aus Nitrobenzol, durch Sauerstoffentziehung und Wasserstoffaufnahme entstehen, gebildet werden, ist noch unentschieden. Man kann annehmen, dass intermediär auftretende Metallverbindungen durch Wasser unter Abspaltung des Metallhydroxyds zersetzt werden; zu gleichem Ergebnis führt aber auch die Annahme einer direkten Reaktion der ja auch im alkalischen Elektrolyten verfügbaren Wasserstoffionen.

Während diese letzte Frage auch für die angreifbaren Kathoden dieselbe noch unentschiedene bleibt, liegt bei ihnen der primäre Reduktionsvorgang, die Sauerstoffentziehung, anders. Im Elektrolyten sind nunmehr ausser den bereits erwähnten Ionen die Ionen des Kathodenmetalles. Wir müssen annehmen, dass diese letztern häufig die primäre Reduktionsarbeit besorgen und nicht die Natriumionen oder die Wasserstoffionen.

Die Gründe hierfür sind die folgenden.

Man erhält, wie bereits hervorgehoben ist, die gleichen Resultate, wenn man, anstatt eine angreifbare Kathode anzuwenden, an einer unangreifbaren unter Zusatz der Ionen der angreifbaren Elektrode zu dem Elektrolyten in Form eines Salzes oder Hydroxyds die Reduktion durchführt. Dabei scheidet sich, wie schon von C. F. Boehringer & Söhne, später von Löb und weiter auch im Verlauf dieser Untersuchung beobachtet wurde, kein Metall auf der Elektrode ab, solange noch genügende Mengen des Depolarisators vorhanden sind. Obgleich also das Kathodenmetall, etwa Platin, stets dasselbe bleibt, tritt doch die spezifische Wirkung der angreifbaren Kathode auf. Daraus folgt mit Notwendigkeit, dass nicht Wasserstoff- oder Natriumionen durch ihre Abscheidung auf der Elektrode die Reduktionswirkung bestimmen, sondern die im Elektrolyten befindlichen Metallionen.

Der Einwand, dass die Metallabscheidung auf der unangreifbaren Kathode wohl stattfinde, aber durch ihre Geringfügigkeit und einen fortwährend wirkenden Auflösungsprozess sich der Beobachtung entziehe, ist hinfällig. Denn eine Reduktion durch Wasserstoff- oder Natrium-

ionen auch an angreifbaren Kathoden im Sinne Habers, kann nur bestimmt werden durch die Konzentration des erstern in oder auf den letztern. Da die typische Metallwirkung an unangreifbaren Kathoden nun auch auftritt, wenn nur Ionen des betreffenden Metalles im Elektrolyten sind, so müsste nach Habers Anschauung die Abscheidung eine so reichliche sein, dass das spezifische Lösungsvermögen des Metalles für Wasserstoff- und Natriumionen sich in demselben Masse betätigt, wie bei Anwendung einer Kathode aus jenem Metall. Das heisst, die unangreifbare Kathode muss oberflächlich von dem angreifbaren Metall überzogen werden, eine Erscheinung, die der Beobachtung unter Zuhilfenahme chemischer Reagenzien sicherlich zugänglich wäre.

Ebensowenig kann von einem fortwährenden Niederschlagen des Metalles durch den Strom und Auflösung auf chemischem Wege unter Reduktion im Sinne Elbs' die Rede sein. Ein Strom, der ein Metall aus einem Elektrolyten niederschlägt, überwindet eben die auflösende Wirkung des Elektrolyten. Nach Elbs' Ansicht müsste die Polarisation durch Zusatz des Depolarisators wachsen, da in Gegenwart des letztern der elektrolytische Lösungsdruck des ausgeschiedenen und nunmehr durch den Depolarisator wieder auflösbaren Metalles weit grösser ist, als bei seinem Fehlen. Bekanntlich liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Diese Anschauung ist deshalb gleichfalls zu verwerfen.

Also nicht die angreifbaren Kathoden allein bestimmen den Gang des Reduktionsprozesses, sondern die aus ihnen in den Elektrolyten gelangten Ionen. Nehmen wir ein wichtiges Ergebnis unserer Versuche voraus, dass an angreifbaren Kathoden, ebenso wie an unangreifbaren für die Reduktionsenergie das Potential die mass gebende Grösse ist, so heisst das mit andern Worten: Die Reduktionsenergie ist ausser durch den elektrischen Lösungsdruck der Kathode durch den osmotischen Druck ihrer Ionen, also deren Konzentration an der Kathode, bestimmt.

Ob in allen Fällen nur die Ionen der angreifbaren Metalle die Reduktion durchführen, oder ob Teilungsverhältnisse in der Arbeit zwischen ihnen und den Wasserstoff-, bezw. Natriumionen möglich sind, lässt sich a priori nicht entscheiden. Für die prinzipielle Anschauung ist die Möglichkeit einer solchen Modifikation belanglos.

2.

Mit diesen Anschauungen gestaltet sich der Reduktionsmechanismus in folgender Weise.

Für die unangreifbaren Kathoden haben wir den Worten Tafels nichts hinzuzufügen. Wir schliessen uns vollständig seinen bereits zitierten

Annahmen an, nach denen die Entladung der Ionen in der Kathodengrenzfläche stattfindet, so dass den entladenen Ionen (vielleicht den Atomen) zwei Reaktionsmöglichkeiten zur Verfügung stehen. Entweder scheiden sie sich molekular auf der Kathode ab, oder sie reduzieren den Depolarisator. Die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Vorgänge sind massgebend für das Teilungsverhältnis. Verläuft also die Reduktion viel schneller, als die molekulare Abscheidung an der Kathode, d. h. verläuft die Elektrolyse ohne Wasserstoffentwicklung, so tritt nach unserer Auffassung überhaupt kein Wasserstoff — oder nur verschwindend wenig — in die Elektrode ein. Da nun die Geschwindigkeit der Bildung molekularen Wasserstoffs zweifellos abhängt von der Eigenschaft des Kathodenmetalles und wahrscheinlich bedingt ist durch sein Lösungsvermögen für Wasserstoff, so folgt ohne weiteres, dass hier die Anschauungen von Nernst zu den gleichen Konsequenzen führen müssen, wie die unsrigen.

Für die unangreifbaren Metalle decken sich Nernsts und Habers Anschauungen im wesentlichen, indem beide dem Potential, das durch die Endladung der Wasserstoffionen der Elektrode gegeben wird, die massgebende Bedeutung zuschreiben.

Bei den angreifbaren Kathoden nehmen wir an, dass die Metallionen die eben erläuterte Rolle der Wasserstoffionen ausüben, dass sie sich in der Kathodengrenzfläche entladen und sich nach Massgabe der Reaktionsgeschwindigkeiten in die Reduktion des Depolarisators und die metallische Abscheidung auf der Elektrode teilen. Ist die Reduktionsgeschwindigkeit gegenüber der Abscheidungsgeschwindigkeit sehr gross, so wird demnach überhaupt kein Metall oder nur äusserst wenig auf der Kathode niedergeschlagen, wie es unsern Versuchen entspricht. Denn alle Ionen, die nach ihrer Entladung reduzieren, scheiden sich nicht ab.

Eine weitere Konsequenz dieser Vorstellungen ist die Beschränkung des Begriffes der Überspannung. Bei den Metallen, die reduzierende Ionen liefern, spielt der Wasserstoff keine oder eine nebensächliche Rolle. Die spezifischen Reduktionswirkungen der Kupfer-, Zink-, Zinn- und Bleikathoden sind daher nicht durch die Überspannung zu erklären. Die Überspannungsregel besteht zu recht nur an unangreifbaren Kathoden bei der Reduktion durch Wasserstoff. Da die Angreifbarkeit auch eine Funktion des Elektrolyten ist, so kann diese Regel für dasselbe Metall in dem einem Fall gültig, ungültig in einem andern sein. Tafel konnte die starke Reduktionswirkung der Bleikathode in schwefelsaurer Lösung auf die hohe Überspannung des Bleies mit Berechtigung zurück-

führen; denn hier lag eine Reduktion durch Wasserstoffionen an einer unangreifbaren Kathode vor. In unsern Versuchen aber ist Blei angreifbar; es bildet selbst reduktionsfähige Ionen, so dass die Überspannung kein Mass für die Wirkung sein kann.

Als letzte Folgerung erwähnen wir, dass auch an angreifbaren Kathoden der Reduktionsvorgang ein elektrischer ist und als solcher vollständig in Erscheinung tritt. Denn er findet — vorausgesetzt, dass man unterhalb des Potentials der Metallausscheidung oder der Wasserstoffentwicklung bleibt — in dem Masse statt, als nach dem Faradayschen Gesetze die Metallionen ihre Ladung an der Kathodengrenzfläche abgeben. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen diesen entladenen Ionen und dem Depolarisator bildet die individuelle Charakteristik des die Ionen liefernden Metalles für seine Funktion als Reduktionsmittel unter den gerade vorliegenden Versuchsbedingungen. Der osmotische Druck dieser in der Kathodengrenzfläche befindlichen Metallionen, ihre durch den Strom gegebene Konzentration, bestimmt im Verein mit dem elektrolytischen Lösungsdruck der Kathode das Potential, wie wir bereits erwähnten, so dass, was unsere Versuche bestätigt haben, bei gleichem Potential an allen Elektroden die Reduktionsenergie denselben Betrag haben muss.

Beiläufig sei darauf hingewiesen, dass die Verhältnisse bei anodischen Vorgängen ganz analog liegen. Elektrolysiert man an unangreifbaren Anoden in Gegenwart eines Depolarisators, so werden sich die in der Anodengrenzschicht entladenen Anionen nach Massgabe der Reaktionsgeschwindigkeiten in die Oxydation des Depolarisators und die molekulare Abscheidung der Anionen teilen. Bei angreifbaren Anoden konkurrieren mit dem Oxydationsprozess des Depolarisators sowohl die molekulare Abscheidung der Anionen, als auch die Reaktion der letztern mit der Anode selbst.

C. Experimenteller Teil.

Die wesentliche Aufgabe des experimentellen Teiles der Untersuchung besteht in der Durchführung der Nitrobenzolreduktion im gleichen Elektrolyten bei einem und demselben Potential unter Anwendung verschiedener Metalle als Kathoden oder einer Platinkathode unter Zusatz der verschiedenen Metallionen in der Form ihrer Hydroxyde. Der Ermittlung eines geeigneten, bei allen Kathoden einstellbaren und konstant zu haltenden Potentials dienten ausgedehnte Messungen, auf deren Wiedergabe in dieser Arbeit verzichtet wird.

Allgemeine Angaben.

I. Versuchszelle, Elektrolyt und Elektroden.

a. Die Reduktionszelle. Um die Versuche genau in der üblichen Form elektrolytischer Reduktionen durchzuführen, wurde der Kathodenelektrolyt in einen Tonzylinder von 13 cm Höhe, 4·5 cm innerm Durchmesser und ca. 190 ccm Rauminhalt gebracht. Jeder Tonzylinder wurde zunächst mit Wasser ausgespült, sodann ungefähr 12 Stunden in 5%iger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Entfernung der Natronlauge wurde reichlich Wasser, sodann verdünnte Salzsäure und wieder Wasser zur Entfernung der Säure durchgesogen. Die so vorbehandelten Tonzylinder, bei 100° getrocknet, waren für den Versuch bereit.

Als Verschluss des Reduktionsraumes diente ein luftdicht schliessender, zweifach durchbohrter Gummipfropfen. Durch seine mittlere Durchbohrung war ein gasdicht abschliessender Elektrodenrührer geführt, während die seitliche Öffnung ein Gasabzugsrohr aufnahm.

Der Tonzylinder, durch ein Stativ in fester Stellung gehalten, stand in einem Glaszylinder von 12 cm Höhe und 9 cm Durchmesser. Als Anode diente ein kreisrundes Platinblech von 6·6 cm Durchmesser.

b. Der Elektrolyt. Als Elektrolyt für Kathodenraum und Anodenraum diente eine 2%ige Natronlauge (20 g $NaOH$ in 980 g H_2O). Dieselbe wurde in grössern Quantitäten hergestellt und für die Versuche in einer grossen, mit Heber versehenen Glasflasche, gegen Kohlensäure und Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt. 100 ccm dieser Natronlauge wurden stets in den Tonzylinder gebracht. Die Menge der Anodenflüssigkeit (ca. 375 ccm) wurde stets so bemessen, dass ihre Niveauhöhe mit der der Kathodenflüssigkeit übereinstimmte.

c. Die Metallhydroxydlösungen. Für die Reduktionen an unangreifbaren Kathoden in Gegenwart der Ionen angreifbarer Metalle im Elektrolyten wählten wir als Zusätze die in 2%iger Natronlauge löslichen Hydroxyde des Zinns, Zinks und Bleies, da bei Anwendung von Salzen die Gegenwart neuer Anionen Störungen hervorrufen konnte. Die leichte Löslichkeit der Hydroxyde hängt wesentlich davon ab, dass man sie frisch gefällt in die Natronlauge bringt. Wir verzichteten auf die quantitative Abwägung der Hydroxyde und stellten stets bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösungen dar. Zu dem Zwecke wurde aus der wässerigen Lösung reinster Salze durch vorsichtige Neutralisation mit Natronlauge das Hydroxyd gefällt, abgesogen, zunächst mit Wasser gründlich, sodann mit Alkohol und Äther ausgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und fein zerrieben. Sodann wurden 4 g

des Hydroxyds mit 400 ccm der 2%igen Natronlauge unter Ersatz des verdampfenden Wassers ca. eine Viertelstunde gekocht. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde filtriert; je 100 ccm der Lösung kamen als Elektrolyt in den Versuchen zur Verwendung. Das Ausgangsmaterial des Zinnhydroxyds war Zinnchlorür, das des Zinkhydroxyds Zinksulfat, das des Bleihydroxyds Bleinitrat.

d. Die Kathoden. Da nach den Erfahrungen des einen von uns bei Elektroden aus Metallen, welche vom Elektrolyten angegriffen werden, Potentialmessungen und Einstellung auf konstante Potentiale mit grossen Schwierigkeiten verbunden sind, so beschlossen wir, eine einzige Platinelektrode mit dem jeweils zum Versuch gelangenden Metall galvanisch zu überziehen. Diese Anordnung hat den grossen Vorteil, dass die Form der Elektrode in allen Versuchen die gleiche bleibt. Die Grösse der Oberfläche konstant zu halten, gelang indessen nicht, da die Beschaffenheit des metallischen Niederschlages bei den verschiedenen Metallen natürlich nicht übereinstimmend sein konnte. Jedoch sind diese Schwankungen in der Oberflächengrösse für unsere Versuche belanglos, da ihr Einfluss in dem Werte des Potentials enthalten ist. Immerhin suchten wir die Oberfläche möglichst konstant zu halten dadurch, dass wir als Grundelektrode kein Platinblech, sondern ein Platindrahtnetz benutzten. Um auch bei den Versuchen mit Platin selbst eine den andern Metallen ähnliche Oberflächenbeschaffenheit zu besitzen, platinierten wir das Drahtnetz und überzogen es in diesem Zustande auch mit den andern Elektrodenmetallen.

Die Einrichtung des Rührers war die von Löb[1]) früher beschriebene. In ein 35 cm langes, 0·5 cm weites Glasrohr war ein 10 cm lang herausragender Platindraht eingeschmolzen. Das Glasrohr selbst wurde zur Stromzuführung mit Quecksilber gefüllt, in das der Zuleitungsdraht eintauchte. Bei der starken Rührung ist es zweckmässig, den obern Teil des Glasrohres mit einem etwas weitern, beiderseitig offenen, kurzen Glasrohre, das durch ein Stativ festgehalten wird, zu umschliessen. An den untern, geschlossenen Teil des Glasrohres war ein zweites weiteres konzentrisch angeschmolzen, welches also auch von dem Platindraht durchsetzt war. Dasselbe hatte eine Höhe von 10 cm und einen Durchmesser von 1·5 cm. Etwas Quecksilber, in welchen das durch den Gummipfropfen geführte ruhende Lager des Rührers tauchte, und welches mit einer Schicht von 2%iger Natronlauge bedeckt war, sorgte für den gasdichten Abschluss. Die Einrichtung war so getroffen, dass jenes

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 117.

das abschliessende Quecksilber enthaltende Rohr bis dicht an den Gummipfropfen reichte, so dass ein Herausspritzen des Quecksilbers unmöglich war, und auch von der Kathodenflüssigkeit nichts in das Glasrohr gelangen konnte.

Durch die Mitte der Kathode, eines Platindrahtnetzes von 7 cm Länge und 2·3 cm Breite, wurde der in das Glasrohr eingeschmolzene Platindraht gezogen. Sodann legte man das Drahtnetz längsseit fest an das äussere Glasrohr und befestigte es an diesem durch Umwickeln mit dem Platindraht. Das Platindrahtnetz nebst dem Platindraht tauchte bei allen Versuchen völlig in den Elektrolyten ein.

Diese Form der Elektrode eignet sich auch vorzüglich zum Rühren. Eine Wasserturbine mit verhältnismässig hohem Wasserdruck gestattete eine energische und einigermassen konstante Rührung.

Die Behandlung der Elektrode für die einzelnen Versuche war die folgende.

1. Das Platinieren. Die Elektrode wurde in einer 1%igen Platinchlorwasserstofflösung unter Zusatz von $^1/_{40}$% Bleiazetat bei Zimmertemperatur so lange der kathodischen Einwirkung eines schwachen Stromes ausgesetzt, bis Platindraht und Platindrahtnetz mit einem gleichmässigen Überzug von Platinschwarz überzogen waren. Nach dem Auskochen mit Wasser, dem Abspülen mit Alkohol und Äther und dem Trocknen war die Elektrode fertig, entweder für den direkten Versuch oder zum Überzug mit andern Metallen.

2. Das Verkupfern. Zur Verkupferung wurde die platinierte Elektrode kurze Zeit als Kathode in eine schwach saure Kupfersulfatlösung gebracht, bis ein gleichmässiger, matter Kupferüberzug auf allen Teilen des Drahtnetzes und des Drahtes erzielt war. Zur Vermeidung einer Oxydation des Kupfers wurde die Elektrode schnell mit kaltem Wasser abgespült, dann kurze Zeit in heissem Wasser digeriert und mit Alkohol und Äther getrocknet. Die so behandelte Elektrode oxydiert sich an der Luft nur langsam. Zur Anode diente in allen Fällen ein Platinstab.

3. Das Verzinnen. Natürlich wurde vor jedem galvanischen Neuüberzug der frühere durch geeignete Säuren abgelöst und, falls die Platinierung gelitten hatte, diese erneuert. Zum Verzinnen konnte die zur quantitativen Zinnbestimmung geeignete Vorschrift benutzt werden. 0·9 g Pinksalz wurden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 4 g Ammoniumoxalat und 9 g Oxalsäure gelöst und in diese Lösung die Elektrode eingehängt. Man bedarf anfangs etwa 4 Amp. zur Erzielung einer Zinnabscheidung. Ist die letztere erst eingetreten, so genügen geringere

Stromstärken zu ihrer Durchführung. Das Zinn scheidet sich gleichmässig als mattgrauer Überzug auf der ganzen Elektrode ab; sie wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

4. Das Verzinken. Das Überziehen mit Zink bereitete einige Schwierigkeiten, indem die erste Abscheidung des Metalles oft nur mit Mühe zu erreichen war. Wir verfuhren folgendermassen: In 100 ccm Wasser wurden 2 g Zinkammoniumsulfat, 4 g Ammoniumoxalat unter Zusatz von Oxalsäure gelöst. Bei Beginn der Elektrolyse sind zur Zinkabscheidung 5 und manchmal mehr Amp. nötig; doch kann der Strom, sobald sich Metall niedergeschlagen hat, erheblich geschwächt werden. Wiederholter Zusatz von Oxalsäure sorgte stets für saure Reaktion des Elektrolyten. Die weitere Behandlung der Elektrode war in diesen und in den folgenden Fällen die gleiche, wie bei dem Zinn.

5. Das Verbleien. 2 g Bleinitrat wurden in 20 ccm Wasser gelöst und diese Lösung in 100 ccm 10%iger Natronlauge langsam unter starker Rührung einfliessen gelassen. Aus dieser Lösung fällt bei 50—60° unter Verwendung von 0·25—0·5 Amp. das Blei in kurzer Zeit mattgrau, festhaftend und kleinkristallinisch auf der Platinelektrode aus.

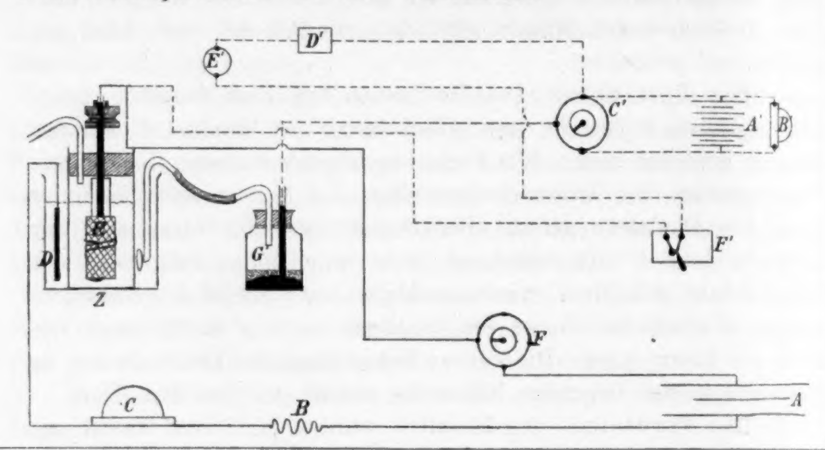
6. Das Vernickeln. Auch der Überzug mit Nickel ist leicht zu erzielen. 4 g Nickelammoniumsulfat in 20—40 ccm wässerigen Ammoniaks vom spez. Gew. 0·92 unter Zusatz von 10 g Salmiak gelöst, gibt einen Elektrolyten, der bei ca. 0·5 Amp. und gewöhnlicher Temperatur einen dichten, festhaftenden, hellgrauen Nickelüberzug liefert.

II. Die Versuchsanordnung.

Unsere Versuche erforderten eine fortwährende Kontrolle des konstant zu haltenden Kathodenpotentials und eine Einrichtung, die gestattete, durch feine Variationen im äussern Widerstande des polarisierenden Stromes diese Konstanz zu erhalten. Das Prinzip der Versuchsanordnung war das bekannte.

Der reduzierende Strom (Hauptstrom der Zeichnung 1) durchlief einen grössern Kurbelrheostaten zur groben, und einen Tellerwiderstand von Gebr. Ruhstrat-Göttingen zur feinen Einstellung. Der letztere besass bei einer Länge der Windungen von ca. 5·6 m einen Widerstand von 12 Ohm und war aus starkem Nickelindraht, der höhere Stromstärken vertrug, angefertigt. Mit seiner Hilfe konnte ohne Mühe die Stromstärke so empfindlich reguliert werden, dass das Potential während des ganzen, stets mehrere Stunden beanspruchenden Versuches konstant

blieb. Ausser diesen Widerständen durchlief der Zersetzungsstrom ein Präzisionsampèremeter und die Versuchszelle.



Hauptstrom: ——— *A* Stromquelle, *B* Kurbelrheostat, *C* Ampèremeter, *D* Anode, *K* Kathode, *F* Tellerwiderstand, *Z* Versuchszelle.
Messstrom: – – – – – – *A'* Kompensationsakkumulatoren, *B'* Präzisionsvoltmeter, *C'* Tellerwiderstand, *D'* Ballastwiderstand, *E'* Galvanometer, *F'* Momentausschalter, *G'* Normalelektrode.

Fig. 1.

Zur Potentialmessung und -kontrolle diente das Kompensationsverfahren. Als Arbeitselemente wurden acht kleine Akkumulatoren, die auf vier Volt geschaltet waren, unter dauernder Einfügung eines Präzisionsvoltmeters benutzt. Ihre Zuleitungsdrähte waren an einen kleinen Tellerwiderstand von Gebr. Ruhstrat-Göttingen, wie ihn die Firma zu Leitfähigkeitsbestimmungen liefert, angeschlossen. Der Gleitkontakt desselben führte durch einen Vorschaltwiderstand von 100000 Ohm zu einem d'Arsonval-Galvanometer von Prof. Edelmann mit Spiegel und Fernrohrablesung (Empfindlichkeit bei 2 m Skalenabstand 1 mm Ausschlag für $0{\cdot}5.10^{-8}$ Amp.). Der zweite Galvanometerdraht ging durch einen Unterbrecher, der momentanes Schliessen und Öffnen gestattete, zur Versuchskathode, während eine Ostwaldsche Normalelektrode ($^1/_{10}$-norm. KCl) mit der entsprechenden Klemme des Tellerwiderstandes in Verbindung war. Die Kommunikation der Versuchszelle mit der Dezinormalelektrode war in der Weise bewerkstelligt, dass das mit $^1/_{10}$-norm. KCl-Lösung gefüllte Heberende der letztern, mit Pergament verschlossen, in die Anodenflüssigkeit möglichst dicht am Tonzylinder stets in gleicher Stellung eintauchte. Bei der grossen Leitfähigkeit des Elektrolyten sind die so erhältlichen Werte praktisch identisch mit denjenigen, welche man beim Eintauchen des Heberendes in die Kathoden-

flüssigkeit erhält. Da ausserdem nur Differenzwerte, die unter genau gleichbleibenden Bedingungen gewonnen wurden, in Frage kamen, so wären selbst geringe Abweichungen ohne Einfluss auf das Resultat.

Die Elektrolysen wurden ohne Benutzung eines Thermostaten durchgeführt, da die im Tonzylinder während des Versuchs auftretende Temperatursteigerung, welche in den einzelnen Versuchen verschiedenen Wert besass, das Resultat nicht störend beeinflusste.

Der zweite Tellerwiderstand, an dem die Zuleitungsdrähte der das Element Kathode — Normalelektrode kompensierenden Akkumulatoren angeschlossen waren, blieb während der Versuche in unveränderter Stellung, so dass der kompensierende Anteil der an den Widerstand angelegten elektromotorischen Kraft dauernd die gleiche Grösse besass. Natürlich war es notwendig, zumal wenn die Versuche sich dem Schluss zuneigten, fortwährend das Galvanometer zu beobachten und stets für die Nulleinstellung zu sorgen.

III. Einfluss der Rührung.

Zunächst wurde festgestellt, dass die mechanische Rührung mit der Kathode an und für sich keinen Einfluss auf das Kathodenpotential ausübt. Natronlauge ergab an der platinierten Platinelektrode mit und ohne Rührung dieselben Potentialwerte gegen die Dezinormalelektrode. In Gegenwart von Nitrobenzol, zumal beim Stromdurchgang, beeinflusst die Rührung natürlich das Kathodenpotential, indem die Herstellung feiner Suspensionen von Nitrobenzol, bezw. einer gesättigten Lösung desselben und die Verhütung von Verarmungserscheinungen wesentlich durch sie bedingt sind. Wurde während starker Rührung das Kathodenpotential gemessen, sodann das Rühren unterbrochen, so blieb das Potential so lange konstant, bis durch Absetzung des Nitrobenzols oder durch Verarmungserscheinungen die durch den Rührer hergestellten Verhältnisse im Elektrolyten verändert wurden.

IV. Das Reduktionspotential.

Um an allen Elektroden die Reduktion bei dem gleichen Kathodenpotential durchführen zu können, war es nötig, zunächst für alle einzelnen Kathoden und Zusätze in einem grössern Stromstärkenintervall unter Anwendung des auch bei den Hauptversuchen zu verwendenden Elektrolyten die Potentiale festzustellen und einen Potentialwert auszusuchen, der für alle Variationen in Elektrodenmetall und Zusatz wiederkehrte. Als Elektrolyt dienten hier, wie bei allen folgenden Versuchen, 100 ccm der 2%igen Natronlauge (event. mit einem Metall-

hydroxyd), der 3 ccm = 3·63 g reinsten Nitrobenzols zugesetzt waren. Aus zahlreichen Messungen ergab sich ein Kathodenpotential von ungefähr 1·8 Volt gegen die Dezinormalelektrode als dasjenige, welches — freilich bei verschiedenen Stromstärken — den Versuchen unter Anwendung aller Elektrodenmetalle oder mit Zusätzen von Metallhydroxyden gemeinsam ist, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Elektrode	Potentiale	Stromstärken in Amp.
Platin	1·764—1·883	0·6—0·7
Kupfer	1·721—1·816	0·5—0·6
Kupfer und Kupferpulver	1·781—1·850	0·7—0·8
Zinn	1·772—1·863	0·6—0·7
Zink	1·735—1·807	0·4—0·5
Blei	1·789—1·863	0·2—0·3
Nickel	1·756—1·860	0·1—0·2
Zusatz von Zinnhydroxyd	1·848	0·1
Zusatz von Zinkhydroxyd	1·747—1·933	0·1—0·2
Zusatz von Bleihydroxyd	1·797—1·873	0·2—0·3

Unter „Stromstärken“ sind diejenigen angegeben, bei welchen die nebenstehenden Potentiale in den einzelnen Fällen erreicht wurden.

Wir beschlossen also, alle Versuche bei einem Kathodenpotential von 1·8 Volt gegen die Dezinormalelektrode durchzuführen. Es wurde immer ungefähr dieselbe Zahl (3·2) Ampèrestunden durch die Zelle geschickt. Gegen Ende der Reaktion, wenn der Depolarisatior Nitrobenzol nahezu verbraucht war, wurde nämlich an einzelnen Kathoden die Einhaltung des konstanten Potentials unmöglich, da die hierzu erforderliche Stromstärke einen ziemlich plötzlichen Abfall auf sehr niedrige Werte zeigte. Diese Erscheinung trat stets erst am Schlusse des Versuches auf, so dass sie als Beendigung der Reduktion angesehen werden konnte. Auch bei denjenigen Elektroden, welche dieses Phänomen nicht aufwiesen, wurde zur Gleichhaltung der Verhältnisse nach derselben Zahl Ampèrestunden, die Reduktion, die in allen Fällen gänzlich oder doch nahezu beendet war, abgebrochen. Nähere Angaben finden sich bei den einzelnen Versuchen. Die Bestimmung der verbrauchten Ampèrestunden geschah in der Weise, dass die Minutenzahl, während deren der reduzierende Strom bis auf 0·02 Amp. im Versuche konstant blieb, für alle während einer Reduktion vorkommenden Stromstärken notiert wurde. Die Addition der einzelnen Werte ergab den Gesamtverbrauch.

Natürlich war die Dauer der Reduktionen an den verschiedenen Elektroden und mit den verschiedenen Stromstärken durchaus nicht gleich; jedoch zeigte sich, dass man zur Herstellung des Potentials

1·8 Volt in der Regel weit höhere Stromstärken anwenden durfte, als die in der Tabelle angegebenen. Offenbar ist hier die Elektrodenoberfläche von der grössten Bedeutung, und es scheint, dass wir aus nicht aufgeklärten Gründen bei den endgültigen Versuchen durch die Platinierung und die galvanische Metallabscheidung weit grössere Oberflächen erzielten, als anfangs. Für unser Problem war dieser Umstand bedeutungslos, da es uns nur auf die Konstanz des Kathodenpotentials ankam.

Die Reduktionen wurden mit allen in der Tabelle angegebenen Kathodenmetallen und Zusätzen mindestens zweimal für jeden Fall durchgeführt.

V. Trennung und Bestimmung der Reduktionsprodukte.

Wir versuchten zuerst, sämtliche Reduktionsprodukte direkt aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf zu destillieren, um später im Destillat die Trennung durchzuführen. Da in allen Fälllen lediglich Anilin, Azoxybenzol und manchmal spurenweise Azobenzol und Hydrazobenzol entstanden, so konnte nach dem Ansäuern des Destillats durch Äther das Anilin von den andern Substanzen getrennt werden. Jedoch wies diese Methode Übelstände auf, die das Erhalten übereinstimmender Werte verhinderten. Bei der Schwerflüchtigkeit des Azoxybenzols und der Nichtflüchtigkeit des Hydrazobenzols war wiederholtes Ausäthern des Destillationsrückstandes nötig, wodurch die Menge der zu bearbeitenden Flüssigkeit störend anwuchs. Ausserdem traten durch die lange Dauer der Operationen, wie des Eindampfens des salzsauren Anilins, häufig Verluste ein. Besonders schwierig ist die quantitative Überführung des Anilins in das trockene salzsaure Salz, weil bei längerm Erwärmen auf 90—100° fortwährend Salzsäure abgespalten wird. Es war also nötig, das Trocknen des Salzes im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen, was natürlich viel Zeit in Anspruch nahm. Eine Trennung des Azoxybenzols von dem manchmal spurenweise beigemischten Azobenzol und Hydrazobenzol war quantitativ nicht durchführbar, so dass wir schliesslich bei allen Versuchen die folgende Form der Bearbeitung wählten. Wir beschränkten uns auf die Trennung des Anilins von den andern Bestandteilen, also im wesentlichen vom Azoxybenzol. Azobenzol und Hydrazobenzol, welch letzteres im Laufe der Behandlung vollständig in Azobenzol überging, wurden, wenn sie auftraten, mit dem Azoxybenzol zusammen bestimmt und ihre Gegenwart nur qualitativ festgestellt. Sie verriet sich sofort durch die rotstichige Lösungsfarbe in Äther. Reines Azoxybenzol erteilt der Lösung eine

helle, rein gelbe Farbe. Auch konnten wir eine qualitative Trennung des Azoxybenzols und Azobenzols durch ihre ungleiche Flüchtigkeit mit Wasserdampf erreichen: zuerst destilliert nahezu reines Azobenzol über. Bei den einzelnen Versuchen wird angegeben, ob das letztere überhaupt entstanden ist.

Zur Ausführung der Trennungen wurde der Inhalt der Tonzelle in einen Scheidetrichter gespült, die Wandung und die Kathode mit Wasser und Äther gründlich abgespritzt und die Mischung so lange ausgeäthert, bis der Äther vollkommen farblos blieb. Die von der Natronlauge getrennte ätherische Schicht ward alsdann durch ein trockenes Filter filtriert und über Chlorkalzium getrocknet. Zur Fällung des Anilins in der Form seines salzsauren Salzes leiteten wir bis zur Sättigung trockene Salzsäure ein, filtrierten das abgeschiedene salzsaure Anilin, welches rein weiss aussah, ab und wuschen es auf dem gewogenen Filter mit trockenem Äther gründlich aus. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator, das zur Entfernung salzsaurer Dämpfe einige Stücke Kalihydrat enthielt, bis zur Gewichtskonstanz wurde das Gewicht des Niederschlags endgültig festgestellt.

Aus den vereinigten ätherischen Filtraten entfernte man durch Destillation auf dem Wasserbade den Äther, wobei noch geringe Mengen salzsauren Anilins sich ausscheiden. Es wurde deshalb der Rückstand abermals mit wenig wasserfreiem Äther aufgenommen und von dem salzsauren Anilin, welches stets an den Wandungen des vorher gewogenen Kölbchens fest haften blieb, abgegossen und mit trockenem Äther nachgespült. Die Gewichtszunahme des im Vakuumexsikkator getrockneten Kölbchens fügten wir dem bereits ermittelten Gewichte des salzsauren Anilins zu.

Schliesslich wurde der Äther, der das Azoxybenzol und eventuell die andern Substanzen enthielt, aus einem gleichfalls tarierten Kolben vollständig abgedampft, der Rückstand im Kolben zuerst bei 50—60°, dann im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Gewichtszunahme ermittelt.

Diese Methode ergab für unsere Zwecke genügend genaue und übereinstimmende Resultate.

Zu erwähnen ist noch, dass die ursprüngliche, alkalische, vom Äther getrennte Flüssigkeit stets mehr oder weniger gefärbt blieb. Diese Färbung rührt von sehr geringen Mengen organischer Substanzen, deren Natur wir nicht bestimmten, her. Zur Ermittlung ihrer Menge säuerten wir mit Salzsäure an, dampften zur vollständigen Trockne ein und stellten das Gewicht des Anteiles, welcher sich in absolutem Alkohol

löste, fest. Bei einzelnen Versuchen ist dieser Wert als Rückstand angegeben. Der im Alkohol unlösliche Rest bestand aus reinem Kochsalz.

Die Ausbeuten sind in der Weise ermittelt, dass aus den gefundenen Azoxybenzol- und Anilingewichten die diesen Gewichten entsprechenden Mengen Nitrobenzol berechnet und die so erhaltenen Nitrobenzolgewichte in Prozenten auf die Menge des Ausgangsmaterials umgerechnet wurden. Z. B. lieferte ein Versuch aus 3·63 g Nitrobenzol 1·875 g Azoxybenzol, 1·150 g salzsaures Anilin und 0·045 g Rückstand. Zur Bildung von 1·875 g Azoxybenzol sind 2·330 g Nitrobenzol, zur Bildung von 1·150 g salzsaurem Anilin sind 1·097 g Nitrobenzol theoretisch erforderlich. Diese Nitrobenzolmengen betragen 64·2, bezw. 30·3 % der ursprünglichen Menge Nitrobenzol, 3·63 g. Der Rückstand ist einfach gewichtsprozentisch auf das Ausgangsgewicht des Nitrobenzols umgerechnet.

Die Reduktion mit konstantem Kathodenpotential.

I. Die Platinkathode.

Zur Herstellung des Kathodenpotentials von 1·8 Volt bedurften wir verschiedener Stromstärken. Die anfangs gewählte Intensität musste im Verlaufe des Versuches entsprechend der Anreicherung an nicht mehr depolarisierenden Substanzen regelmässig gesteigert werden. Diese Steigerung dauert so lange, bis das natürliche Potential der Elektrode gegen den Elektrolyten durch die Verarmung an Nitrobenzol sich dem Werte 1·8 Volt zu nähern beginnt. Von diesem Augenblick an wird eine Abnahme der Stromstärke zur Erhaltung des konstanten Potentials erforderlich. Die Kathode war in allen Fällen positiv gegen die Dezinormalelektrode. Die Versuche wurden vor der gänzlichen Verarmung an Nitrobenzol nach der durchgängig gleichbleibenden Ampèrestundenzahl (ca. 3·2—3·3 Ampèrestunden) abgebrochen. Auch dann war, obgleich der Abfall der Stromstärke noch nicht eintrat, die Menge des unveränderten Nitrobenzols zu vernachlässigen. Die Kurve (Fig. 2) zeigt für den zweiten der mitgeteilten Versuche die Änderungen der Stromstärke, welche die Konstanz des Kathodenpotentials im Laufe des Versuches erforderte. Die Zeit ist in Minuten, die Stromstärke in $^1/_{10}$-Amp. angegeben.

Die Ergebnisse zweier Reduktionsversuche sind die folgenden (S. 438):

Die mittlern Ausbeuten betragen:

Azoxybenzol 58·3 %, Anilin 36·9 %.

Azobenzol war nicht in nachweisbarer Menge entstanden.

Amp.-Stdn.	Stromstärke			Ausbeute in g			Ausbeute in %		
	Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzsaures Anilin	Rückstand	Azoxybenzol	Anilin	Rückstand
3·24	1·32	1·55	1·55	1·875	1·150	0·045	64·2	30·2	1·2
3·26	1·30	2·10	2·04	1·535	1·665	0·060	52·5	43·7	1·6

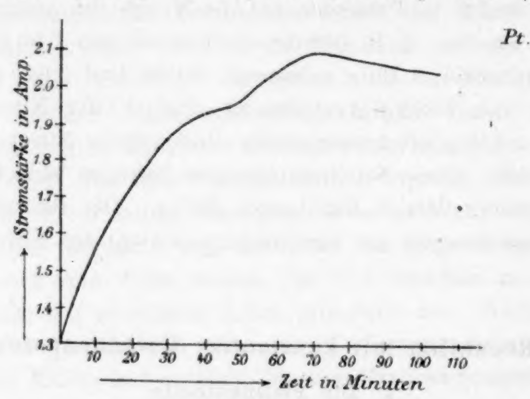


Fig. 2.

II. Die Kupferkathode.

Da der Versuch abgebrochen wurde, bevor die allerletzten Spuren des Nitrobenzols reduziert waren, so blieben stets kleine Mengen von Kupfer im Elektrolyten. Erst wenn kein Depolarisator mehr vorhanden ist, werden, wie bereits bemerkt wurde, die angreifbaren Metalle durch den Strom zur völligen Abscheidung gebracht. Solange noch Depolarisator vorhanden ist, bleibt Metall in der Lösung. Auf die Bedeutung dieser Erscheinung für die Anschauungen über den Reduktionsmechanismus ist schon nachdrücklich hingewiesen.

Bei den Versuchen an der Kupferkathode musste, um die gewählte Ampèrestundenzahl zu erreichen, der Abfall der Stromstärke abgewartet werden. Es gelang ohne Mühe, bis fast zum Schluss der Reduktion das Kathodenpotential konstant zu halten. In Fig. 3 geben wir die Stromstärkenkurve für einen der Versuche und in der folgenden Tabelle die Ergebnisse.

Amp.-Stdn.	Stromstärke			Ausbeute in g			Ausbeute in %		
	Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzsaures Anilin	Rückstand	Azoxybenzol	Anilin	Rückstand
3·20	1·60	2·10	0·82	1·620	1·320	—	55·5	34·7	—
3·13	1·35	1·55	0·55	1·870	1·210	0·065	64·0	31·8	1·8

Der Mittelwert dieser Versuche ist:

Azoxybenzol 59·7 %, Anilin 33·2 %.

Azobenzol war in Spuren vorhanden.

Schon hier wollen wir auf das bemerkenswerte Resultat hinweisen, dass die Ausbeuten qualitativ und quantitativ mit den an Platinkathoden erhaltenen nahe übereinstimmen. Der bekannte typische Unterschied in der Wirkung beider Kathoden — an der Kupferkathode wird nach den frühern Versuchen vorwiegend Anilin, an der Platinkathode Azoxybenzol erhalten — ist also durch die künstliche Konstanz des Kathodenpotentials vernichtet worden.

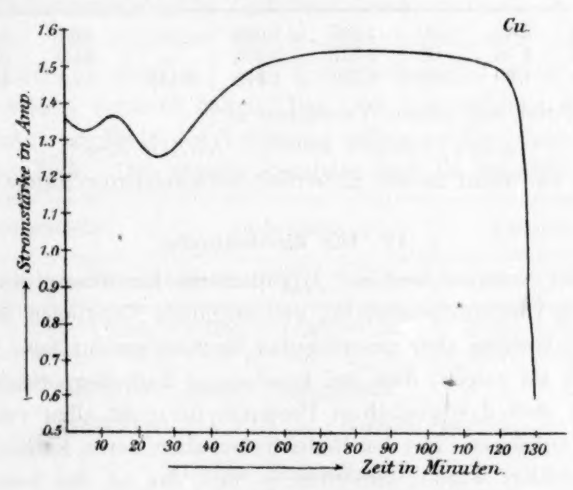


Fig. 3.

III. Die Kupferkathode unter Zusatz von Kupferpulver.

Noch eklatanter als an der Kupferkathode allein ist die Steigerung der Reduktionsenergie unter den gewöhnlichen Bedingungen in Gegenwart von Kupferpulver. Es gelingt, im alkalischen Elektrolyten Nitrobenzol quantitativ in Anilin überzuführen. Dass aber auch hier zufällig getroffene Potentialverhältnisse — wohl massgebend bestimmt durch die Konzentration der Natronlauge — dieses Resultat bedingen, geht aus unsern Versuchen bei konstantem Kathodenpotential unzweideutig hervor. Nur eine geringe Steigerung der Anilinausbeute, ein entsprechend geringes Zurückgehen der Azoxybenzolausbeute unterscheidet diese Versuche von denjenigen mit Platin- oder Kupferkathoden allein ausgeführten. Die kleine Abweichung erklärt sich ungezwungen aus einer chemischen Einwirkung des Kupferpulvers, welche nicht im Kathodenpotential zum

Ausdruck kommt. Wieder blieb, solange noch Depolarisator vorhanden war, Kupfer in Lösung. Der Versuch wurde abgebrochen, als nach genügender Dauer eine kleine Abnahme der Stromstärke erforderlich wurde. Von der Wiedergabe weiterer Kurven sehen wir ab, da die der Platin- und der Kupferkathode die auch für die andern Metalle, bezw. Zusätze charakteristischen Formen zeigen. In der folgenden Tabelle ist das wesentliche angegeben.

Amp.-Stdn.	Stromstärke			Ausbeute in g			Ausbeute in %		
	Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzsaures Anilin	Rückstand	Azoxybenzol	Anilin	Rückstand
3·24	1·14	2·42	2·20	1·246	2·020	—	42·7	53·1	—
2·21	1·55	1·95	1·02	1·019	2·206	—	34·0	56·5	—
3·20	0·88	1·20	0·89	1·350	1·875	0·115	45·3	48·3	4·7

Das Mittel aus diesen Versuchen ist:

Azoxybenzol 40·6 %, Anilin 52·6 %.

Azobenzol war nicht in mit Sicherheit nachweisbarer Menge vorhanden.

IV. Die Zinnkathode.

Bei der Schwierigkeit der quantitativen Ermittlung war natürlich ein genaues Übereinstimmen bei den einzelnen Versuchen nicht zu erwarten. Es besitzen aber unsere Versuche trotzdem durchaus beweisende Kraft, weil sie zeigen, dass bei konstantem Kathodenpotential an allen Elektroden stets die gleichen Produkte in nicht allzu verschiedenen Ausbeuten entstehen. Bei den Reduktionen aber, deren Kathodenpotential nicht kontrolliert wurde, entstehen — und das ist das wesentliche — andere Produkte. So resultierte nach den eingangs zitierten Patentschriften an Zinnkathoden Azobenzol und bei weiterer Reduktion Hydrazobenzol in nahezu quantitativen Ausbeuten.

Bei dem von uns gewählten Kathodenpotential entsteht hingegen wieder Azoxybenzol und Anilin, ersteres in grösserer, letzteres in geringerer Menge als an den bereits besprochenen Kathoden. Auch das Zinn befand sich während der Reduktion in Lösung. Nach einer zur Reduktion nahezu ausreichenden Dauer des Versuches veranlasste die Verarmung an Nitrobenzol eine entsprechende Verringerung der Stromstärke.

Folgende Einzelheiten sind zu bemerken (S. 441):

Das Mittel dieser beiden Versuche, die freilich in ihren Resultaten mehr als wünschenswert voneinander abweichen, ist:

Azoxybenzol 62·6 %, Anilin 28·0 %.

Azobenzol war überhaupt nicht vorhanden.

Amp.-Stdn.	Stromstärke			Ausbeute in g			Ausbeute in %		
	Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzsaures Anilin	Rückstand	Azoxybenzol	Anilin	Rückstand
3·21	0·90	1·22	1·13	2·062	0·863	0·119	69·2	22·2	3·2
3·23	1·15	1·40	0·25	1·649	1·292	—	56·1	33·8	—

V. Die Zinkkathode.

Auch an der Zinkkathode entsteht nach den erwähnten Patenten im alkalischen Elektrolyten Azobenzol, resp. Hydrazobenzol. Nach unsern Versuchen bildet sich bei einem Kathodenpotential von 1·8 Volt gegen die Dezinormalelektrode Azobenzol überhaupt nicht in nachweisbarer Menge; wir erhielten wieder Azoxybenzol und Anilin, wie bei allen andern Versuchen. Das Kathodenpotential liess sich ohne Mühe vollkommen konstant halten. Das Zink war während der Reduktion in Lösung; am Ende des Versuches haftete an der Elektrode wenig schwammiges Zink. Die weitern Resultate sind die folgenden:

Amp.-Stdn.	Stromstärke			Ausbeute in g			Ausbeute in %		
	Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzsaures Anilin	Rückstand	Azoxybenzol	Anilin	Rückstand
3·19	0·93	1·07	1·03	1·495	1·542	—	51·2	40·5	—
3·22	0·88	1·10	0·94	1·389	1·566	—	47·5	41·1	—

Mittelwert aus diesen beiden Versuchen:

Azoxybenzol 49·3%, Anilin 40·8%.

VI. Die Bleikathode.

Wie bei allen Versuchen, verlief auch die Reduktion an der Bleikathode bis gegen den Schluss ohne Wasserstoffentwicklung. Nach zu starker Verarmung jedoch an Nitrobenzol trat freier Wasserstoff in geringer Menge auf; von diesem Augenblick an gelang es nicht mehr, das Kathodenpotential vollkommen konstant zu halten. Es wurde deshalb unter möglichster Konstanz die stets gewählte Anzahl Ampèrestunden zur Wirkung gebracht. Vielleicht sind diese Potentialschwankungen die Veranlassung, dass bei den Reduktionen an der Bleikathode Azobenzol in etwas erheblicherer Menge dem Azoxybenzol beigemischt war. Zweifellos war aber auch hier das letztere durchaus überwiegend. Das Blei, das ursprünglich in dichter, kristallinischer Form die Platinelektrode bedeckte, war nach Beendigung des Versuches teils im Elektrolyten gelöst, teils schwammig auf der Elektrode niedergeschlagen. Die Stromstärke musste gegen den Schluss der Elektrolyse stark verringert werden.

Amp.-Stunden	Stromstärke			Ausbeute in g		Ausbeute in %	
	Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzs. Anilin	Azoxybenzol	Anilin
3·20	0·87	1·37	4·47	1·690	1·200	57·8	31·5
3·20	1·73	2·13	1·15	1·889	1·133	63·1	28·5

Wie bei den Versuchen an Kupfer- und Zinnkathoden ist auch hier das Anilin etwas zugunsten des Azoxybenzols, das nachweisbare Mengen Azobenzol enthielt, zurückgetreten. Die Mittelwerte der beiden Versuche sind:

Azoxybenzol (+ Azobenzol) 60·4 %, Anilin 30·0 %.

VII. Die Nickelkathode.

Obgleich die galvanische Vernicklung der Platinelektrode äusserst leicht gelang und einen tadellosen Nickelüberzug lieferte, war die Reduktion bei konstantem Potential aus nicht aufgeklärten Ursachen mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Bald nach Beginn der Elektrolyse entwich massenhaft Wasserstoff; nach mehr als der erforderlichen Anzahl Ampèrestunden war dementsprechend noch viel Nitrobenzol unverändert; daneben war Azoxybenzol und Anilin entstanden. Der Nickelüberzug blieb während des Versuches unverändert; es trat keine Lösung des Metalles ein, so dass dieselbe Nickelelektrode wiederholt gebraucht werden konnte. Ein einziger Versuch, bei dem die Kathode mit einer schwefelsauren Lösung von Chromsäure gereinigt worden war, wodurch das normale Aussehen der Nickelelektrode nicht verändert wurde, verlief ganz in normaler Weise. Doch war die Wasserstoffentwicklung abermals weit beträchtlicher, als an den andern Elektroden (ca. 320 ccm). Wir geben die Daten nur dieses Versuches.

Amp.-Stunden	Stromstärke			Ausbeute in g		Ausbeute in %	
	Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzs. Anilin	Azoxybenzol	Anilin
3·33	1·77	2·45	2·43	1·815	1·329	62·1	34·9

Azobenzol war bei allen diesen Versuchen nicht entstanden.

VIII. Der Zusatz von Metallhydroxyden.

Wir erwähnten bereits, dass Zinn, Zink und Blei während der Reduktion in den Elektrolyten eintraten, natürlich unter Bildung der Hydroxyde. Bei direktem Zusatz der letztern hat man also ähnliche Verhältnisse, so dass wir die hier gewonnenen Ergebnisse nur kurz beschreiben. Zinn und Zink waren am Ende der Versuche garnicht oder nur in minimaler Menge auf der Elektrode zur Abscheidung ge-

langt; Blei hingegen schied sich schwammig ab, ebenso wie bei der Wahl einer Bleielektrode. Die Konstanterhaltung des Kathodenpotentials auf 1·8 Volt gelang ohne Mühe; nur traten in Gegenwart des Bleihydroxyds gegen Ende des Versuches die gleichen Schwankungen, die bei Anwendung einer Bleikathode beobachtet waren, auf. Im Einklang damit fanden wir auch hier stets beträchtlichere Mengen Azobenzol dem Azoxybenzol beigemengt. Die Resultate lassen wir tabellarisch folgen.

Zusatz	Amp.-Stunden	Stromstärke			Ausbeute in g		Ausbeute in %	
		Beginn	Maximum	Schluss	Azoxybenzol	Salzsaures Anilin	Azoxybenzol	Anilin
$Sn(OH)_2$	3·22	1·72	2·17	1·88	1·502	1·583	51·4	41·6
„	3·26	1·46	2·20	1·95	1·538	1·583	52·6	41·6
$Zn(OH)_2$	3·22	1·30	1·60	1·25	1·702	0·998(?)	58·3	26·2(?)
„	3·26	1·45	2·00	1·78	1·770	1·295	60·6	34
$Pb(OH)_2$	3·21	1·50	1·93	0·95	1·882	0·905	64·4	28·8
„	3·18	1·87	2·06	0·80	1·903	0·879	65·1	23·1

Wir geben nunmehr eine Zusammenfassung der an den verschiedenen Kathoden, bezw. mit den verschiedenen Zusätzen erhaltenen Stoffausbeuten. Aus der letzten Tabelle sind wieder die Mittelwerte gewählt; nur für die Reduktion in Gegenwart des Zinkhydroxyds geben wir die Werte des zweiten Versuches, da bei der Anilinbestimmung des ersten ein Verlust stattgefunden zu haben scheint.

Nr.	Kathodenmetall, bezw. Zusatz	Azoxybenzol in %	Anilin in %
1	Platin	58·3	36·9
2	Kupfer	59·7	33·2
3	Kupfer und Kupferpulver	40·6	52·6
4	Zinn	62·6	28·0
5	Zinnhydroxyd	52·0	41·6
6	Zink	49·3	40·8
7	Zinkhydroxyd	59·4	30·1
8	Blei	60·4	30·0
9	Bleihydroxyd	64·7	23·4
10	Nickel	62·1	34·9

Bei der Erwägung der geringen Menge Ausgangsmaterial, die wir, um die Versuche überhaupt durchführen zu können, wählen mussten, bei der Berücksichtigung ferner der grossen Schwierigkeit, die einer genauen quantitativen Trennung und Bestimmung geringer Mengen dieser organischen Körper im Wege steht, dürfen wir als unzweifelhaftes Resultat aller Versuche den Satz aufstellen:

Bei gleichem Kathodenpotential entstehen stets die gleichen Produkte in ähnlichen Ausbeuten, welches Elektroden-

material, oder welcher Zusatz zum Elektrolyten auch gewählt wird.

Mit andern Worten: Das Kathodenpotential ist stets das Mass für die Reduktionsenergie.

Wir schliessen uns also auf Grund unserer Versuche dieser zuerst von Haber vertretenen Anschauung an, jedoch unter Verwerfung seiner Begründung. An ihre Stelle setzen wir das eingangs gegebene Bild des Reduktionsmechanismus, das die bisher ermittelten chemischen und elektrochemischen Tatsachen ungezwungen verbindet und umfassend darstellt.

Bonn, Chemisches Universitätsinstitut (April 1902 — Juli 1903).

Dampfdrucke im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. I.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Einleitung.

In einer vorigen Abhandlung[1]) habe ich die Dampfdrucke des ternären Gemisches: Wasser, Azeton und Phenol besprochen. Es tritt in dem binären System: Wasser—Phenol ein Maximum des Dampfdruckes auf; in den beiden andern Systemen: Wasser—Azeton und Phenol—Azeton hat man jedoch weder Maximum, noch Minimum.

In dem ternären System, das ich jetzt besprechen will, treten jedoch in zwei der binären Gemische Dampfdruckmaxima auf, nämlich in den Systemen: Alkohol—Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol—Benzol (ich setze hier wie im folgenden statt Äthylalkohol nur einfach Alkohol), während das System: Benzol—Tetrachlorkohlenstoff weder Maximum, noch Minimum aufweist. Auch unterscheiden die beiden Systeme sich noch darin voneinander, dass in dem jetzigen alle Gemische homogen bleiben, während in dem vorigen auch Trennung in zwei flüssige Schichten auftrat.

Um den Alkohol wasserfrei zu erhalten, wurde er auf bekannte Weise mit gebranntem Kalk gekocht und weiter über metallischem Natrium destilliert, auch das Benzol wurde wiederholt über metallischem Natrium destilliert und zur Entfernung des Wassers beim Tetrachlorkohlenstoff destillierte ich diesen über Phosphorpentachlorid. Die verschiedenen binären und ternären Gemische, deren Dampfdrucke bestimmt worden sind, habe ich zusammengestellt durch Wägen der drei Komponenten beieinander, so dass die Zusammensetzungen dieser Gemische bekannt waren.

Die Dampfdrucke habe ich auf ähnliche Weise bestimmt wie im vorigen System, nämlich durch die dynamische Methode; ich bestimmte also die Siedetemperaturen der Gemische bei verschiedenen Drucken.

---

[1]) Diese Zeitschr. **39**, 485 (1902); **40**, 440 (1902); **41**, 331 (1902).

Diese Methode ist jedoch nicht ganz zuverlässig, und es können hierbei Fehler aufgetreten sein von 2—3 mm Druck und 0·2—0·3° in Temperatur[1]). Die statische Methode ist, wenn sie mit den nötigen Vorzügen angewendet wird, viel genauer und gibt, wie Herr Kohnstamm (loc. cit.) gezeigt hat, ganz gute Resultate.

Da ich jedoch, um in dem ternären System die Lage der Kondensations- und Verdampfungskurven kennen zu lernen, von ungefähr 100 Gemischen die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen bestimmen wollte, so habe ich wieder die statische Methode gewählt. Kann also die Genauigkeit der Lage einiger Kurven hierdurch ein wenig beeinflusst sein, das Ganze der Erscheinungen wird hierdurch jedoch nicht geändert.

Die Dampfdrucke der binären Gemische.

Bevor wir die Dampfdrucke der ternären Gemische betrachten, müssen wir erst diejenigen der drei möglichen binären Gemische dieses Systems besprechen.

Nehmen wir erst das Gemisch Alkohol—Tetrachlorkohlenstoff. Ich bestimmte, wie in Tabelle 1 zu sehen, bei verschiedenen Temperaturen die Dampfdrucke von Gemischen, welche 2·57, 7·02, 15·75, 23·31, 28·32, 41·75, 51·14, 56·13, 60·94, 72·87, 79·98 und 89·77% Alkohol enthalten; hier, wie im folgenden, sind die Dampfdrucke in Millimetern Quecksilber angegeben.

Tabelle 1.

Dampfdrucke binärer Gemische, welche $CCl_4 + C_2H_5OH$ enthalten.

T in Celsiusgraden.

0% C_2H_5OH oder 100% CCl_4.

T	33·1	38·5	44·2	49·0	53·95	58·3	62·2	66·3	69·95	73·7	76·2
P	160·5	200	250	300	360	420	480	550	620	700	756

0% C_2H_5OH oder 100% CCl_4.

T	33·0	38·6	44·3	49·1	54·0	58·3	62·25	66·25	66·95	73·7	76·55
P	158	200·5	250	300	360	420	480	550	620	700·5	764·5

2·57% C_2H_5OH.

T	29·1	34·65	38·5	42·0	45·75	50·4	54·35	57·35	60·9	64·45	66·4
P	172	220	260	300	350	420	490	550	62·05	701	750·5

7·02% C_2H_5OH.

T	28·4	33·3	37·15	41·4	45·1	49·6	53·5	56·4	59·6	63·0	65·5
P	168·5	210	250	300	350	420·5	490	550	620	700	765·5

[1]) Vergl. hierüber die Dissertation: P. A. Kohnstamm, Amsterdam 1901.

15·75% C_2H_5OH.

T	26·8	32·1	36·7	41·3	45·3	49·5	53·25	56·2	59·25	62·65	65·15
P	156	200	245	300	354	421	490	550	620	700	766

23·31% C_2H_5OH.

T	30·1	34·5	38·2	42·35	45·9	49·0	51·8	54·4	56·7	59·3	62·6	64·7
P	180	220	260	310	360	410	460	510	560	620	700	755·5

28·32% C_2H_5OH.

T	29·15	33·8	37·7	41·9	45·5	48·7	51·6	54·2	57·0	59·6	63·0	65·3
P	169	210	250	300	350	400	450	500	560	620	700	763

41·75% C_2H_5OH.

T	29·2	34·1	39·0	43·15	47·35	51·05	54·8	57·7	60·9	64·1	66·4
P	160	200	250	300	360	420	490	550	620	700	762·5

51·14% C_2H_5OH.

T	29·8	35·55	40·45	44·9	48·8	52·4	55·6	58·95	62·3	65·1	67·0
P	153	200	250	305	360·5	420	480	550	620	690	742

56·13% C_2H_5OH.

T	33·85	40·0	44·5	48·1	51·4	54·2	56·85	59·85	62·9	65·6	68·3
P	179	237·5	290	340	390	440	490	550	620	690	764·5

60·94% C_2H_5OH.

T	31·6	37·3	42·1	46·2	50·4	54·0	57·15	60·75	63·7	66·9	69·6
P	153	200	250	300	360	420	479	550	620	700	776

72·87% C_2H_5OH.

T	33·35	38·9	43·9	48·8	52·95	56·5	59·45	63·3	66·3	69·0	70·8
P	145·5	190	240	300	360	420	476·5	550	620	690	739

79·98% C_2H_5OH.

T	34·95	40·8	45·75	50·6	55·05	58·7	62·1	64·9	68·0	70·7	73·1
P	143	190	240	300	366	430	490	550·5	624	694	763·5

89·77% C_2H_5OH.

T	34·4	39·0	44·8	49·4	54·0	57·9	61·6	64·65	67·85	70·7	73·2	75·95
P	119	151	201	250	310	371	430	490	560	630	700	777

100% C_2H_5OH.

T	34·5	41·7	47·9	52·4	56·4	62·7	67·7	68·0	72·0	75·4	75·9	77·6	78·1
P	100·3	149·9	201	250·6	298·2	400·2	501·6	503·7	601·4	700·8	703·9	747·8	760

Die Dampfdrucke des Tetrachlorkohlenstoffs sind in der Tabelle angegeben unter 0% Alkohol oder 100% Tetrachlorkohlenstoff. Wie man sieht, habe ich die Dampfdrucke des Tetrachlorkohlenstoffs zweimal bestimmt, und es folgt hieraus, dass in diesen Bestimmungen nur Abweichungen von 0·1° auftreten. Auch Sydney Young[1]) hat die Dampfdrucke des Tetrachlorkohlenstoffs bestimmt; setzt man seine und meine Bestimmungen auf Millimeterpapier aus, so sieht man, dass die durch ihn erhaltene Kurve ein wenig unterhalb der meinigen liegt.

[1]) Journ. Chem. Soc. **59**, 912.

Die Dampfdrucke des Alkohols, in Tabelle 1 unter 100% Alkohol angegeben, habe ich nicht bestimmt, sondern den Bestimmungen des Herrn G. W. A. Kahlbaum entnommen. Die in Tabelle 1 bestimmten Temperaturen und Dampfdrucke habe ich auf bekannte Weise auf Millimeterpapier ausgesetzt. Aus den erhaltenen Kurven habe ich durch graphische Interpolation die Dampfdrucke der Gemische bei verschiedenen Temperaturen, nämlich bei 34·8, 50, 60 und 66° abgeleitet.

In folgender Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle 2.

Binäres System: $CCl_4 + C_2H_5OH$.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	173	312	446	544
2·57	221	413	601	741
7·02	225	428	630	780
15·75	226	430	637	788
23·31	223	427	637	789
28·32	220	421	630	782
41·75	206	403	600	752
51·14	193	381	571	716
56·13	187	369	554	700
60·94	179	355	534	677
72·87	156	317	487	614
79·98	142	292	453	576
89·77	122	257	404	520
100	103	223	354	462

Betrachten wir erst die Dampfdrucke bei 34·8°. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck des reinen Tetrachlorkohlenstoffs (in der Tabelle 0% Alkohol) 173 mm. Fügt man Alkohol hinzu, so dass das Gemisch 2·57% Alkohol enthält, so steigt der Druck bis 221 mm, und bei einem Alkoholgehalt von 15·75% ist der Dampfdruck schon 226 mm geworden. Bei weiterm Alkoholzusatz nimmt der Dampfdruck jedoch wieder ab und wird endlich 103 mm, nämlich der Dampfdruck des reinen Alkohols. Es tritt also in der Dampfdruckkurve von 34·8° ein Maximum des Dampfdruckes auf bei einem Alkoholgehalt zwischen 7·02 und 15·75%. Auch bei 50, 60 und 66° tritt, wie aus Tabelle 2 zu ersehen, ein Maximum des Dampfdruckes auf.

In Fig. 1 habe ich eine schematische Abbildung der Dampfdruckkurven der Tabelle 2 gezeichnet. Auf der horizontalen Achse ist die Zusammensetzung des Gemisches, auf der vertikalen der Dampfdruck ausgesetzt; durch a ist der Alkohol und durch t der Tetrachlorkohlenstoff angegeben. Wie man sieht, tritt in jeder der Verdampfungskurven

ein Maximum auf; bei 34·8° ist dieses Maximum ± 227 mm, und das Gemisch enthält ± 10% Alkohol; bei 50° ist der Maximumdampfdruck ± 430 mm bei einem Alkoholgehalt von ± 12%; bei 60° enthält das Gemisch mit dem Maximumdampfdruck von ± 637 mm ungefähr 16% Alkohol, und bei 66° sind diese Werte ± 789 mm und ± 20% Alkohol.

Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich die Zusammensetzung der Lösung mit dem Dampfdruckmaximum also nach höherm Alkoholgehalt, wie dieses auch aus Fig. 1 ersichtlich.

Fig. 1.

Destilliert man also bei konstanter Temperatur, z. B. bei 50°, ein binäres, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol enthaltendes Gemisch, so wird eine Flüssigkeit, welche 12% Alkohol enthält bei einem Druck von 430 mm ungeändert destillieren; ein solches Gemisch verhält sich also so, als wäre es ein reiner Stoff.

Wenn die Flüssigkeit jedoch mehr als 12% Alkohol enthält, so wird der Rückstand beim Destillieren sich mehr an Alkohol konzentrieren; enthält das Gemisch jedoch weniger als 12% Alkohol, so wird der Rückstand immer reicher an Tetrachlorkohlenstoff werden.

Wenn man das Gemisch mit 12% Alkohol, welches bei 50° wie ein reiner Stoff destilliert, bei einer andern Temperatur destilliert, so wird dieses natürlich nicht mehr der Fall sein, und Destillat und Rückstand sind verschieden. Bei niedrigern Temperaturen wird der Rückstand reicher an Alkohol werden, bei höhern Temperaturen reicher an Tetrachlorkohlenstoff.

Auf ähnliche Weise, wie wir mit Hilfe der Tabelle 1 die Dampfdruckkurven bei konstanter Temperatur abgeleitet haben, können wir auch die Siedepunktskurve bei konstantem Druck finden. In Tabelle 3 sind die Siedepunkte der verschiedenen Gemische bei Drucken von 200, 380 und 760 mm angegeben.

Tabelle 3.

Binäres System: $CCl_4 + C_2H_5OH$.

% Alkohol	200 mm	380 mm	760 mm
0	38·5°	55·4°	76·4°
2·57	32·5	47·8	66·8
7·02	32·1	47·1	65·2

% Alkohol	200 mm	380 mm	760 mm
15·75	32·1	47·0	64·9
23·31	32·3	47·2	64·9
28·32	32·7	47·5	65·2
41·75	34·1	48·6	66·3
51·14	35·55	49·9	67·6
56·13	36·2	50·7	68·1
60·94	37·3	51·6	69·1
72·87	40·0	54·1	71·5
79·98	41·9	55·8	72·9
89·77	44·7	58·5	75·4
100	47·8	61·5	78·1

Wenn wir die Siedepunkte der verschiedenen Gemische bei 200 mm betrachten, so sieht man, dass ein Minimumsiedepunkt auftritt bei $\pm$ 32·0° und einem Gemisch, das $\pm$ 10% Alkohol enthält. Bei einem Druck von 380 mm hat die Flüssigkeit, welche am niedrigsten siedet, einen Siedepunkt von $\pm$ 46·9° und einen Alkoholgehalt von $\pm$ 12%, und unter Atmosphärendruck hat eine Flüssigkeit, welche $\pm$ 16% Alkohol enthält ein Siedepunktsminimum, nämlich $\pm$ 64·9°.

Es wird also durch Alkoholzusatz der Siedepunkt des Tetrachlorkohlenstoffs erniedrigt; ebenso erniedrigt Tetrachlorkohlenstoff den Siedepunkt des Alkohols. Mit Hilfe der Tabelle 3 kann man die Siedepunktskurven bei Drucken von 200, 380 und 760 mm zeichnen; es werden natürlich Kurven sein, welche ihre konvexe Seite nach unten wenden, und worin ein Minimum auftritt. Haywood[1]) hat auch eine Siedepunktskurve in diesem System bestimmt bei Drucken, welche zwischen 769 und 767 mm schwanken; auch er findet für diesen Druck eine nach unten konvexe Kurve mit einem Minimum.

Betrachten wir jetzt das zweite binäre System, das in unserm ternären auftritt, nämlich die Gemische Alkohol—Benzol. Es wurden wieder bei verschiedenen Temperaturen die Dampfdrucke von Gemischen bestimmt, welche 2·07, 3·85, 9·47, 17·38, 25·64, 32·15, 50·14, 64·91, 79·88 und 93·28% Alkohol enthielten. In Tabelle 4 sind diese Bestimmungen angegeben.

Tabelle 4.

Dampfdrucke binärer Gemische, welche $C_6H_6 + C_2H_5OH$ enthalten.

(*T* in Celsiusgraden.)

0% C_2H_5OH.

T	26·3	35·4	42·5	47·8	52·9	60·9	67·3	73·0	77·7	79·2	80·3
P	100	150·2	202·1	249·6	301·4	401	500·5	601·5	700·7	731·1	760·0

[1]) Journ. Phys. Chem. 3, 319.

2·07% C_3H_5OH.

T	29·7	35·4	41·2	46·1	50·3	54·8	58·7	62·9	66·1	69·15	71·9	74·6
P	141	180	230	280	330	390	450	520	580	640	700	766

3·85% C_2H_5OH.

T	30·0	35·4	39·7	44·5	48·7	53·0	57·0	60·9	64·0	67·0	69·6	72·7
P	149	190	229	279·5	330	390	452	520	580	640	700	774

9·47% C_2H_5OH.

T	27·5	33·0	37·4	42·4	46·1	50·55	54·85	58·6	61·7	64·4	66·9	69·9
P	139	180	219	271	317	380	449·5	520	580	640	700	776·5

17·38% C_2H_5OH.

T	31·3	37·2	42·0	45·95	50·1	54·25	57·9	60·85	63·9	65·9	68·6
P	167	218	270	320	380	450	520	580	650	700	769

25·64% C_2H_5OH.

T	28·8	32·8	37·1	41·4	45·4	49·7	54·45	58·7	62·0	64·85	68·2
P	149	180	219	265	314·5	377	458	541	613	683	770·5

32·15% C_2H_5OH.

T	31·2	35·2	39·2	43·5	46·3	50·8	54·05	57·6	60·6	63·1	65·4	67·5
P	166	200	240	290	327	393·5	450	520	580	640	697	753

50·14% C_2H_5OH.

T	29·4	35·3	39·0	43·4	46·9	51·2	54·6	58·2	61·2	63·7	66·1	68·0
P	147	194	230	280	325	390	450	520	580	640	700	761

64·91% C_2H_5OH.

T	29·5	33·3	37·9	42·25	46·7	50·95	55·6	59·1	62·0	64·7	67·3	69·6
P	139	166	206	251	306	366	445	511	573	638	704	769

79·88% C_2H_5OH.

T	33·0	38·2	42·5	46·8	50·7	54·8	57·9	61·3	64·0	67·1	69·3	71·4
P	142	182	223	271	323	385	440	503	562	635	690·5	749

93·28% C_2H_5OH.

T	32·3	37·2	42·3	47·35	51·75	56·5	61·2	64·2	67·0	69·4	71·4	73·55	75·2
P	108	138	178	227	279	346	424	482	541	596·5	651	707	755

Unter 0% Alkohol findet man die Dampfdrucke des reinen Benzols, welche Bestimmungen ich der Arbeit des Herrn G. W. A. Kahlbaum entnommen habe. Die Dampfdrucke des reinen Alkohols sind in diese Tabelle nicht aufgenommen; man kann sie Tabelle 1 unter 100% Alkohol entnehmen. Aus Tabelle 4 kann man wieder die Dampfdrucke der Gemische bei verschiedenen Temperaturen ableiten; in folgender Tabelle 5 habe ich diese für 34·8, 50, 60 und 66° angegeben.

Tabelle 5.

Binäres System: $C_2H_5OH + C_6H_6$.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
2·07	174	326	471	568
3·85	185	347	503	620

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
9·47	195	371	545	677
17·38	198	379	562	702
25·64	198	382	570	711
32·15	197	380	569	711
50·14	190	371	557	697
64·91	178	351	530	671
79·88	155	311	479	609
93·28	122	257	403	520
100	103	223	354	462

Aus diesen Bestimmungen folgt, dass der Dampfdruck des reinen Alkohols durch Benzolzusatz erhöht wird, und ebenso, dass der Dampfdruck des reinen Benzols erhöht wird, wenn man diesem Alkohol hinzufügt.

In den Dampfspannungskurven tritt also ein Maximum auf und die Kurven werden eine ähnliche Form haben, wie diejenigen des vorigen Systems: Alkohol—Tetrachlorkohlenstoff. Fig. 1 kann also auch für eine schematische Abbildung dieser Kurven gelten.

Was die Maximaltensionen und die Zusammensetzung der hierzugehörenden Flüssigkeiten anbetrifft, kann man aus den Kurven ableiten, dass bei 34·8, 50, 60 und 66° die maximalen Dampfdrucke 198, 382, 570 und 712 mm betragen, und dass die hierzu gehörenden Flüssigkeiten ± 20, ± 26, ± 28 und ± 30% Alkohol enthalten. Flüssigkeiten dieser Zusammensetzung werden also bei den angegebenen Temperaturen und Drucken bei der Destillation ihre Zusammensetzung nicht ändern.

Aus Tabelle 4 kann man auch die Siedepunktskurven bei konstantem Druck ableiten. In folgender Tabelle 6 findet man diese für Drucke von 200, 380 und 760 mm angegeben.

Tabelle 6.

Binäres System: $C_2H_5OH + C_6H_6$.

% Alkohol	200 mm	380 mm	760 mm
0	42·2	59·3	80·3
2·07	38·0	54·1	74·3
3·85	36·5	52·4	72·0
9·47	35·3	50·55	69·2
17·38	35·1	50·1	68·2
25·64	35·0	49·9	67·8
32·15	35·2	50·0	67·7
50·14	36·0	50·5	68·3
64·91	37·3	51·8	69·3
79·88	40·2	54·5	71·8
93·28	44·6	58·7	75·4
100	47·8	61·5	78·1

Herr E. F. Thayer[1]) hat in diesem System auch eine Siedepunktskurve bestimmt, nämlich bei einem Druck schwankend zwischen 728·5 und 736·9 mm. Aus meinen Bestimmungen (und ebenso aus denjenigen des Herrn Thayer) folgt, dass der Siedepunkt des reinen Benzols durch Alkoholzusatz erniedrigt wird und ebenso derjenige des reinen Alkohols durch Zusatz von Benzol.

Es tritt also bei konstantem Druck ein Siedepunktsminimum auf. Bei einem Druck von 200 mm ist diese Minimumtemperatur 34·8°, und die Flüssigkeit enthält ± 22% Alkohol; bei einem Druck von 380 mm enthält das Gemisch ± 26% Alkohol, und die Minimumtemperatur ist 49·9°, und bei Atmosphärendruck ist der Minimumsiedepunkt 67·8°, während die Flüssigkeit 32% Alkohol enthält.

Es wird also ein Gemisch mit ± 22% Alkohol unter einem Druck von 200 mm bei 34·8° konstant sieden; ein mit ± 26% Alkohol bei einem Druck von 380 mm bei 49·9°, und ein Gemisch mit ± 32% Alkohol siedet bei Atmosphärendruck konstant bei 67·8°.

Sydney Young[2]) hat auch die Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches bei einem Druck von 760 mm bestimmt; er fand 32·36% Alkohol, was mit meiner Bestimmung übereinstimmt; für die Siedetemperatur fand er jedoch 68·24°, also 0·44° höher als ich.

Wir müssen jetzt noch das binäre System: Benzol—Tetrachlorkohlenstoff betrachten. Ich bestimmte bei verschiedenen Temperaturen die Dampfdrucke von Gemischen, welche 23·0, 55·4, 73·7 und 85·19% Tetrachlorkohlenstoff enthielten. In folgender Tabelle 7 findet man diese Bestimmungen angegeben.

Tabelle 7.

Dampfdrucke binärer Gemische, welche $C_6H_6 + CCl_4$ enthalten.

(*T* in Celsiusgraden.)

						0% CCl_4.					
T	26·3	35·4	42·5	47·8	52·9	60·9	67·3	73·0	77·7	79·2	80·3
P	100	150·2	202·1	249·6	301·4	401	500·5	601·5	700·7	731·1	760·0
						23·0% CCl_4.					
T	34·3	40·1	44·9	49·95	54·3	58·8	62·3	66·0	69·3	72·45	75·8	78·9
P	149·5	190	230	280	330	390	440	500	560	620	690	763·5
						55·4% CCl_4.					
T	32·9	40·0	45·7	50·4	54·5	58·85	62·9	67·05	70·6	74·45	77·0
P	149·5	200	250	300	350	410	471	540	610	690	748
						73·7% CCl_4.					
T	34·0	39·4	45·0	49·75	54·9	58·9	62·85	66·9	70·5	74·2	77·4
P	161	200	250	300	363	420	480	550	620	700	772·5

[1]) Journ. Phys. Chem. 2, 382. [2]) Loc. cit.

85·19% CCl_4.

T	33·7	38·95	44·6	49·4	54·25	57·8	61·9	65·9	69·6	73·45	76·1
P	162	201	251	300	360	410	470	540	610	690	749·5

100% CCl_4.

T	33·1	38·5	44·2	49·0	53·95	58·3	62·2	66·3	69·95	73·7	76·2
P	160·5	200	250	300	360	420	480	550	620	700	756

Aus den Kurven, welche man mit Hilfe dieser Bestimmungen zeichnen kann, habe ich wieder die Dampfdruck- und Siedepunktskurven abgeleitet.

In folgender Tabelle 8 findet man die Dampfdrucke der Gemische für 34·8, 50, 60 und 66° angegeben.

Tabelle 8.

Binäres System: $CCl_4 + C_6H_6$.

% Tetrachlorkohlenstoff	34·8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
23·0	153	281	407	500
55·4	163	295	426	521
73·7	166	303	435	533
85·19	170	307	441	541
100	173	312	446	546

In den beiden vorigen Systemen sahen wir, dass Zusatz der einen Komponente den Dampfdruck der andern erhöhte; hier ist dieses nicht mehr der Fall. Wohl wird noch durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff der Dampfdruck des Benzols erhöht; Zusatz von Benzol erniedrigt jedoch den Dampfdruck des Tetrachlorkohlenstoffs. Es treten also in diesem System keine Flüssigkeiten auf, welche eine Maximal- oder Minimaltension haben und also bei der Destillation ihre Zusammensetzung nicht ändern. Es waren in diesem System schon früher Dampfdruckkurven bestimmt worden, nämlich durch Herrn Kohnstamm[1]) bei 34·8° und durch Herrn Zawidski[2]) bei 44·99°.

Die Siedepunktskurven unter konstantem Druck, welche man aus Tabelle 7 ableiten kann, findet man in Tabelle 9 für Drucke von 200, 380 und 760 mm angegeben.

Tabelle 9.

Binäres System: $CCl_4 + C_6H_6$.

% CCl_4	200 mm	380 mm	760 mm
0	42·2°	59·3°	80·3°
23·0	41·4	58·1	78·7
55·4	40·0	56·7	77·5

[1]) Loc. cit. 74.

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 148 (1899).

% CCl_4	200 mm	380 mm	760 mm
73·7	39·5°	56·1°	76·8°
85·19	38·9	55·7	76·6
100	38·5	55·4	76·4

Es folgt also, dass Tetrachlorkohlenstoffzusatz den Siedepunkt des Benzols erniedrigt; dass Zusatz von Benzol an Tetrachlorkohlenstoff den Siedepunkt des letztern jedoch erhöht.

Es treten also in diesem System keine Flüssigkeiten mit konstantem Siedepunkt auf, und jedes Gemisch wird bei der Destillation seine Zusammensetzung also fortwährend ändern. Auch Herr Haywood[1]) hat in diesem System eine Siedepunktskurve bestimmt, nämlich bei einem Druck von 763 mm, und fand, wie auch ich, eine Kurve ohne Maximum oder Minimum.

Dampfdrucke der ternären Gemische.

Im vorigen haben wir von den drei binären Gemischen die Siedepunktskurven bei Drucken von 200, 380 und 760 mm und die Dampfdruckkurven bei 34·8, 50, 60 und 66° abgeleitet.

Nachdem wir also die binären Systeme betrachtet haben, bespreche ich im folgenden die Dampfdrucke im ternären System.

Ich arbeitete dabei auf folgende Weise, welche ich mit einem Beispiel näher bespreche. Ich nahm ein binäres Gemisch, das 77% Benzol und 23% Tetrachlorkohlenstoff enthielt. Von diesem Gemisch bestimmte ich die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen zwischen 34·3° und 78·9. Diese Bestimmungen gehören also noch zu dem binären System. Man findet sie in Tabelle 10 angegeben unter 0% Alkohol. Danach nahm ich wieder eine Menge dieser binären Flüssigkeit und fügte Alkohol hinzu. Diese ternäre Flüssigkeit enthielt jetzt 2·65% Alkohol und also 96·35% des binären Gemisches. Da das Verhältnis von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in diesem binären Gemisch jedoch bekannt ist, nämlich 77 : 23, so ist die Zusammensetzung der ternären Flüssigkeit hieraus abzuleiten. Ich bestimmte von diesem ternären Gemisch wieder die Dampfdrucke bei Temperaturen von 33·3—71·9°. Diese Bestimmungen findet man ebenfalls in Tabelle 10 unter 2·65% Alkohol angegeben.

Auf ähnliche Weise wurde ein neues ternäres Gemisch hergestellt, das 8·11% Alkohol enthielt und also 91·89% des binären Gemisches. Die Dampfdrucke dieser Flüssigkeit findet man in Tabelle 10 unter

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 21, 995.

8·11 % Alkohol. Ebenso nahm ich noch andere solcher Flüssigkeiten, nämlich mit 17·5, 26·5, 40·13, 50·57, 59·43, 72·23, 82·38 und 89·96 % Alkohol und bestimmte von allen diesen die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen, wie man in Tabelle 10 angegeben findet.

Da ich bei der Darstellung aller dieser Gemische von dem binären Gemisch Benzol—Tetrachlorkohlenstoff ausgegangen war, in welchem das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_4 = 77 : 23$ war, so folgt, dass in allen diesen Flüssigkeiten das Verhältnis Benzol : Tetrachlorkohlenstoff gleich 77 : 23 ist. Bei der Darstellung in einem Dreieck werden die verschiedenen Flüssigkeiten also alle auf einer Geraden liegen.

Es ist natürlich, dass ich auch hätte ausgehen können von einem binären Gemisch mit einem andern Verhältnis der beiden Komponenten C_6H_6 und CCl_4. Ich habe dieses auch getan. Ich nahm nämlich noch binäre, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff enthaltende Gemische, welche 55·4, 73·7 und 85·19 % Tetrachlorkohlenstoff enthielten. Jedem dieser Gemische fügte ich wechselnde Mengen Alkohol hinzu und bestimmte von allen diesen Gemischen die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen. In den Tabellen 11, 12 und 13 findet man diese Bestimmungen. In allen vorigen Bestimmungen bin ich ausgegangen von binären Flüssigkeiten, welche Benzol und Tetrachlorkohlenstoff enthalten, und habe Alkohol hinzugefügt. Ich hätte natürlich auch binäre Gemische nehmen können, welche aus Alkohol und Benzol zusammengesetzt waren, und dann Tetrachlorkohlenstoff zufügen, oder auch, ich hätte Benzol zufügen können an binäre Flüssigkeiten aus Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff zusammengesetzt. Zwei Reihen von Bestimmungen habe ich auf letztere Weise ausgeführt; im folgenden komme ich hierauf zurück.

Tabelle 10.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis

$$C_6H_6 : CCl_4 = 77·0 : 23·0.$$

(T in Celsiusgraden.)

0 % C_2H_5OH.

T	34·3	40·1	44·9	49·95	54·3	58·8	62·3	66·0	69·3	72·45	75·8	78·9
P	149·5	190	230	280	330	390	440	500	560	620	690	763·5

2·65 % C_2H_5OH.

T	33·3	38·2	43·2	48·2	51·9	55·7	59·2	62·5	65·4	68·8	71·9
P	178	220	270	330	380	440	500	560	620	690	763·5

8·11 % C_2H_5OH.

T	33·7	37·9	42·6	46·55	50·0	53·7	57·0	60·1	62·9	65·9	68·8
P	191	230	280	330	380	440	500	560	620	690	764

17·50 % C_2H_5OH.

T	33·35	37·6	42·2	45·95	49·4	53·0	56·2	59·1	61·9	64·8	67·6
P	190	230	280	330	380	440	500	560	620	690	763

26·50 % C_2H_5OH.

T	33·5	37·6	42·1	45·9	49·3	52·9	56·05	58·9	61·7	64·55	67·2
P	191·5	230	280	330	380	440	500	560	620	690	761

40·13 % C_2H_5OH.

T	33·75	38·0	42·55	46·4	49·7	53·25	56·4	59·2	62·0	64·8	67·7
P	189·5	230	280	330	380	440	500	560	620	690	767

50·57 % C_2H_5OH.

T	34·7	38·7	43·1	46·95	50·25	53·8	56·9	59·9	62·5	65·3	68·3
P	192	230	280	330	380	440	500	560	620	690	760

59·43 % C_2H_5OH.

T	33·6	38·65	43·2	47·1	50·5	54·1	57·2	60·2	62·9	66·1	68·7
P	175	220	270	320	370	430	490	550	610	690	761·5

72·23 % C_2H_5OH.

T	34·2	40·7	45·5	49·1	52·4	56·0	59·1	62·1	64·7	67·9	70·2
P	163	220	273	320	370	430	490	550	610	690	753·5

82·38 % C_2H_5OH.

T	34·0	40·2	45·95	50·7	54·7	58·2	61·45	64·3	67·3	70·0	72·8
P	142	192	250·5	310·5	370	430	490	550	620	690	767

89·96 % C_2H_5OH.

T	33·2	40·1	45·6	50·0	53·7	57·6	61·1	64·2	66·8	69·3	72·05	74·2
P	120	171	220	270	320	380	440	500	559·5	620	690	751

Tabelle 11.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis
$C_6H_6 : CCl_4 = 44·6 : 55·4$.

(T in Celsiusgraden).

0 % C_2H_5OH.

T	32·9	40·0	45·7	50·4	54·5	58·85	62·9	67·05	70·6	74·45	77·0
P	149·5	200	250	300	350	410	471	540	610	690	748

2·71 % C_2H_5OH.

T	32·1	37·7	42·4	46·45	50·7	54·45	57·75	60·95	63·9	66·95	69·65
P	180	230	280	330	390	450	510	570	630	700	765

5·33 % C_2H_5OH.

T	31·6	37·2	41·8	45·8	49·9	53·55	56·8	59·75	62·65	65·6	68·35
P	180	230	280	330	390	450	510	570	630	700	769

12·72 % C_2H_5OH.

T	31·3	36·6	41·15	45·8	49·1	52·1	55·3	58·2	61·0	63·95	66·85
P	181	230	280·5	341	390	440·5	500	560	620	690	766

22·20 % C_2H_5OH.

T	31·6	36·4	41·05	44·9	48·9	51·9	55·1	58·0	60·7	63·6	65·95
P	184	228	280	330	390	439·5	500	560	620	690	752·5

33·40 % C_2H_5OH.

T	31·7	37·0	41·6	45·35	49·4	52·85	55·95	58·75	61·45	64·25	66·8
P	180	230	280	330	390	450	510	570	630	700	768·5

55·17 % C_2H_5OH.

T	29·6	34·8	38·95	43·35	47·15	51·1	54·5	57·6	60·45	63·1	65·9	68·55
P	149	190	230	280	330	390	450	510	570	630	700	774

70·77 % C_2H_5OH.

T	32·65	38·95	43·4	47·5	51·0	54·7	58·0	61·55	64·65	67·75	70·7
P	151	203·5	250	300	350	410	470	540	610	690	771

81·02 % C_2H_5OH.

T	34·4	40·15	45·1	49·3	52·8	56·0	59·2	62·4	65·2	68·0	70·3	73·05
P	144	190	240	290	340	390	450	511	570	638	700	778

89·25 % C_2H_5OH.

T	34·8	40·5	45·85	51·25	54·65	58·4	61·8	64·8	67·5	69·95	72·55	75·0
P	128	170	220	283	330	390	450	510·5	570	629·5	700	772

Tabelle 12.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis
$C_6H_6 : CCl_4 = 26·3 : 73·7$.

(*T* in Celsiusgraden.)

0 % C_2H_5OH.

T	34·0	39·4	45·0	49·75	54·9	58·9	62·85	66·9	70·5	74·2	77·4
P	161	200	250	300	363	420	480	550	620	700	772·5

2·48 % C_2H_5OH.

T	33·9	38·2	42·7	46·65	50·2	53·4	56·2	59·4	62·93	66·6	69·05
P	200·5	240	290	340	390	440	490	550	620	700	762·5

6·10 % C_2H_5OH.

T	30·6	35·3	40·45	44·7	48·15	51·3	54·6	57·65	60·95	64·3	66·8
P	178	220	276	330	380	430	489·5	550	620	700	765·5

12·01 % C_2H_5OH.

T	31·0	36·0	40·6	44·45	47·9	50·95	54·2	57·15	60·35	63·65	66·4
P	183·5	230	281	330	380	430	490	550	620·5	700	773

22·81 % C_2H_5OH.

T	30·9	35·2	39·8	43·8	47·3	50·35	53·7	57·1	60·25	63·5	66·0
P	181	220	270	320	370	420	480	550	620	700	767·5

30·80 % C_2H_5OH.

T	31·1	35·5	40·1	44·1	47·55	50·6	53·9	57·3	60·5	63·75	66·0
P	180	220	270	320	370	420	480	550	620	700	762·5

43·90 % C_2H_5OH.

T	32·5	36·55	41·15	45·05	48·5	51·5	54·8	58·2	61·35	64·55	67·4
P	182·5	220	270	320	370	420	480	550	620	700	778·5

56·11 % C_2H_5OH.

T	32·4	38·1	42·7	46·5	50·0	53·0	56·2	59·55	62·75	65·85	68·05
P	168	220	270	320	370	420	480	550	620	699	760

66·30% C_2H_5OH.

T	32·7	39·0	43·7	47·7	51·1	54·1	57·35	60·85	63·95	67·1	69·5
P	156	210	260	310	360	410	470	540	610	690	757

80·79% C_2H_5OH.

T	33·0	38·05	43·5	47·9	51·7	55·0	57·8	61·2	64·05	66·6	69·4	71·9
P	132	170	220	270	320	370	420	480	540	600	670	739

94·35% C_2H_5OH.

T	34·0	41·3	46·85	51·3	55·1	59·0	62·5	65·55	68·3	70·8	73·6	76·2
P	110	160	210	260	310	370	430	490	550	610	685	759

Tabelle 13.

Dampfdrucke ternärer Gemische, in welchen das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_4 = 14{\cdot}81 : 85{\cdot}19$.

(*T* in Celsiusgraden.)

0% C_2H_5OH.

T	33·7	38·95	44·6	49·4	54·25	57·8	61·9	65·9	69·6	73·45	76·1
P	162	201	251	300	360	410	470	540	610	690	749·5

11·6% C_2H_5OH.

T	32·4	37·55	41·75	45·4	48·6	51·6	54·2	57·05	59·7	62·7	65·3
P	199	250	300	350	400	451	500	560	620	690	758

20·98% C_2H_5OH.

T	31·2	35·5	39·5	43·5	46·9	50·0	53·3	56·7	59·7	62·7	65·1
P	187	226	270	320	370	420	480	550	618	690	753·5

30·92% C_2H_5OH.

T	31·2	35·3	39·9	43·9	46·7	50·35	53·65	57·1	60·25	63·0	65·45
P	184	220·5	270	320·5	360	420	480	550	620	690	754·5

47·56% C_2H_5OH.

T	32·0	37·0	41·65	45·45	48·8	51·85	55·65	58·5	61·65	64·4	66·9
P	174·5	220	271	320	370	420	490	550	620	690	757·5

59·64% C_2H_5OH.

T	34·5	39·8	44·2	47·9	51·3	54·2	57·3	60·3	63·35	66·1	68·5
P	181·5	230·5	280	330	380	431	490	550	620	690	756

70·48% C_2H_5OH.

T	34·8	40·85	45·9	50·2	53·6	56·5	59·6	62·55	65·6	68·2	70·7
P	163	215·5	271	328	380	430	490	550	620	690	756·5

84·28% C_2H_5OH.

T	34·0	40·5	45·7	50·0	53·6	56·75	59·6	62·75	65·55	68·5	71·2	73·9
P	131	180	230	280	330	381	430	490	550	620	690	765

Mit Hilfe dieser Bestimmungen werden wir jetzt die Lage der Verdampfungskurven im ternären System ableiten können. Es kann dieses auf folgende Weise geschehen. Für jedes der ternären Gemische der Tabellen 10, 11, 12 und 13 kann man nämlich eine Kurve zeichnen, welche die Dampfdrucke als Funktion der Temperatur angibt. Nehmen

wir z. B. ein ternäres Gemisch, das 40·13% Alkohol enthält und 59·87% eines binären Gemisches, worin das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_6 = 77:23$ ist. In Tabelle 10 findet man die Dampfdrucke dieser ternären Flüssigkeit unter 40·13% Alkohol. Wenn man diese Dampfdruckkurve konstruiert hat, so kann man hieraus graphisch die Dampfdrucke bei jeder Temperatur ableiten; so findet man z. B. bei 34·8° einen Dampfdruck von 199 mm, bei 50° einen von 385 mm und bei 60 und 66° Dampfdrucke von 577 und 722 mm. Für jedes Gemisch habe ich auf diese Weise die Dampfdrucke bei 34·8, 50, 60 und 66° abgeleitet. Nehmen wir als Beispiel 66°. Für jedes Gemisch der Tabelle 10 kann man also den Dampfdruck bei 66° finden, und man bedenke, dass für alle diese Gemische das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_6$ dasselbe ist, nämlich 77 : 23.

In Tabelle 15 findet man die Dampfdrucke dieser Flüssigkeiten bei 66° unter 66° angegeben. Die erste Spalte gibt den Alkoholgehalt der Flüssigkeit an. Für 0% Alkohol hat man natürlich das binäre Gemisch (nämlich $C_6H_6 : CCl_4 = 77:23$), und der Dampfdruck ist 500 mm. Fügt man Alkohol hinzu, so dass die Flüssigkeit 2·65% Alkohol enthält, so steigt der Dampfdruck, wie aus Tabelle 15 zu sehen, bis 632 mm. Weiterer Alkoholzusatz hat wieder eine Vergrösserung des Dampfdruckes zufolge, und wenn der Alkoholgehalt 26·5% ist, so ist der Dampfdruck bis 729 mm gestiegen. Bei weiterm Alkoholzusatz wird der Dampfdruck erniedrigt, bis er endlich 462 mm ist, wenn die Flüssigkeit 100% Alkohol enthält, also wenn die Flüssigkeit reiner Alkohol ist.

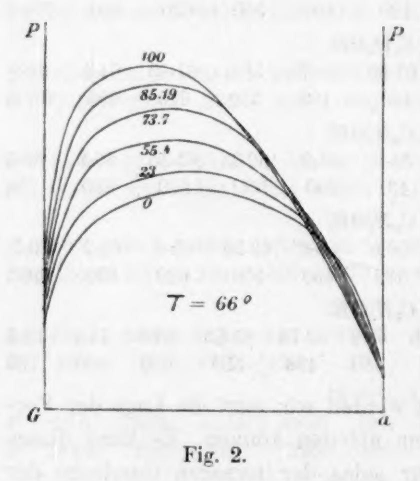


Fig. 2.

Man sieht also: wenn man dem betrachteten binären Gemisch Alkohol hinzufügt, so wird der Dampfdruck erhöht; das gleiche gilt, wenn man in reinen Alkohol das binäre Gemisch hinzufügt. Man kann die Dampfdrucke als Funktion des Alkoholgehaltes betrachten. In Fig. 2 habe ich eine solche Dampfdruckkurve für 66° schematisch gezeichnet. Auf der vertikalen Achse ist der Dampfdruck, auf der horizontalen der Alkoholgehalt eingetragen. Man findet in Fig. 2 verschiedene Kurven; diejenige, bei der 23 steht, ist die, welche wir jetzt besprechen.

Wie schon gesagt, ist der Alkoholgehalt der Flüssigkeiten auf der

horizontalen Achse angegeben. Punkt *a* gibt den reinen Alkohol an, Punkt *G* das binäre Gemisch Benzol—Tetrachlorkohlenstoff, das 77 % Benzol und 23 % Tetrachlorkohlenstoff enthält. Im folgenden nenne ich dieses binäre Gemisch nur einfach *G* 23.

Diese Kurve 23 der Fig. 2 ist den Dampfdruckkurven der binären Systeme, wie z. B. in Fig. 1, ganz ähnlich. Es gibt jedoch einen sehr grossen Unterschied, in Fig. 1 hat man nämlich ein Gemisch zweier reiner Körper; Kurve 23 gibt jedoch ternäre Gemische an, zusammengesetzt aus reinem Alkohol und aus dem binären Gemisch *G* 23. Dieses hat denn auch zufolge, dass man aus den Kurven der Fig. 2 nicht die gleichen Folgerungen ableiten kann, wie aus denjenigen der Fig. 1. So wird z. B. in Fig. 1 jede Flüssigkeit mit Maximumdampfdruck bei der Destillation ihre Zusammensetzung behalten; für Fig. 2 gilt dieses jedoch nicht. Es hängt dieses nämlich mit der Zusammensetzung des Dampfes zusammen. In Fig. 1 wird jede Flüssigkeit im Gleichgewicht sein mit einem Dampf, der aus den beiden Komponenten zusammengesetzt ist und also durch einen Punkt der Achse *ta* angegeben werden kann. In Fig. 2 ist dieses jedoch nicht der Fall. Jede Flüssigkeit der Kurve 23 enthält Alkohol und das Gemisch *G* 23. Der Dampf wird natürlich ausserhalb Alkohol auch Benzol und Tetrachlorkohlenstoff enthalten. Man wird jedoch leicht einsehen, dass das Verhältnis der beiden letztern Komponenten im Dampf ganz anders sein kann, wie in der Flüssigkeit, so dass man sich den Dampf nicht zusammengesetzt denken kann aus Alkohol und dem binären Gemisch *G* 23. Ich komme weiter hierauf noch zurück.

Im vorigen haben wir nur noch allein die Dampfdrucke bei 66° der Flüssigkeiten betrachtet, in welchen das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_4$ gleich 77 : 23 ist; Flüssigkeiten also, welche man aus Alkohol und dem binären Gemisch *G* 23 zusammensetzen kann.

In Tabelle 11 findet man die Dampfdrucke der Flüssigkeiten in welchen das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_4$ immer gleich 44·6 : 55·4 ist, welche man also zusammensetzen kann aus Alkohol und dem binären Gemisch *G* 55·4, wenn nämlich *G* 55·4 das binäre Gemisch angibt, das 44·6 % Benzol und 55·4 % Tetrachlorkohlenstoff enthält. Man kann jetzt wieder die Dampfdrucke aller dieser Flüssigkeiten bei 66° ableiten. Man findet diese in Tabelle 16 unter 66° angegeben. Die Kurve, welche die Dampfdrucke dieser Flüssigkeiten als Funktion des Alkoholgehaltes angibt, ist in Fig. 2 durch Kurve 55·4 angegeben. Punkt *G* der Achse *Ga* gibt jetzt also das binäre Gemisch *G* 55·4 an. Aus der Form der Kurve geht hervor, dass, wenn man dem binären Gemisch *G* 55·4 Alkohol hin-

zusetzt, der Dampfdruck erst erhöht wird und danach erniedrigt bis zu dem Dampfdruck des reinen Alkohols. Es fangen die beiden Kurven 23 und 55·4 auf der Achse *PG* in verschiedenen Punkten an, da der Dampfdruck der beiden binären Gemische *G* 23 und *G* 55·4 verschieden ist. Sie enden jedoch auf Kurve *Pa* in demselben Punkt, nämlich in dem Punkt, welcher den Dampfdruck des reinen Alkohols angibt.

Die beiden Kurven 23 und 55·4 schneiden einander. Der Schnittpunkt entspricht zwei verschiedenen Flüssigkeiten. Beide Flüssigkeiten enthalten gleichviel Alkohol und also auch gleichviel der binären Gemische. In der einen ist das binäre Gemisch jedoch *G* 23, in der andern *G* 55·4. Der Schnittpunkt bedeutet also nur allein, dass es bei 66° zwei Flüssigkeiten gibt mit gleichem Dampfdruck und gleichem Alkoholgehalt: das Verhältnis der beiden andern Komponenten ist in beiden Flüssigkeiten jedoch verschieden.

Tabelle 12 gibt die Dampfdrucke der Flüssigkeiten an, in welchen das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_4$ immer gleich 26·3 : 73·7 ist; man kann diese Flüssigkeiten also zusammengesetzt denken aus Alkohol und dem binären Gemisch *G* 73·7. Leitet man wieder die Dampfdrucke dieser Flüssigkeiten bei 66° ab, so findet man die Werte, welche in Tabelle 17 unter 66° angegeben sind.

Die Dampfdruckkurve dieser Flüssigkeiten ist in Fig. 2 auch gezeichnet und durch 73·7 angegeben. Die Dampfdrucke der Flüssigkeiten, in welchen das Verhältnis $C_6H_6 : CCl_4 = 14{\cdot}81 : 85{\cdot}19$ ist, kann man aus Tabelle 13 ableiten; man findet sie in Tabelle 18 unter 66° angegeben, und in Fig. 2 ist diese Kurve schematisch gezeichnet. In Fig. 2 findet man also die Dampfdruckkurven von vier Reihen ternärer Gemische, zusammengesetzt aus Alkohol und aus den binären Gemischen *G* 23, *G* 55·4, *G* 73·7 und *G* 85·19. Als Grenzfall kann man natürlich noch haben Flüssigkeit aus Alkohol und *G* 0 und aus Alkohol und *G* 100 zusammengesetzt. Da *G* 0 jedoch kein binäres Gemisch mehr ist, da es 0% Tetrachlorkohlenstoff enthält und also nur reines Benzol ist, so gehören die Flüssigkeiten des Systems Alkohol + *G* 0 zu dem binären System Alkohol + Benzol, das wir früher schon betrachtet haben. Die Dampfdrucke dieser Flüssigkeiten bei 66° findet man in Tabelle 14 unter 66°; die Dampfdruckkurve ist in Fig. 2 durch 0 angegeben. Das andere Grenzsystem, nämlich Alkohol + *G* 100 ist auch nur ein binäres, nämlich Alkohol + Tetrachlorkohlenstoff. In Tabelle 19 findet man die Dampfdrucke und in Fig. 2 die Dampfdruckkurven von 66°. Aus Fig. 2 lassen sich jetzt einige Folgerungen ableiten, obgleich

natürlich die Kurven stark schematisiert sind, da die Figur zu klein ist, um die Kurven richtig zu zeichnen.

Man sieht jedoch, dass die verschiedenen Kurven einander durchschneiden; wir haben schon besprochen, was die Schnittpunkte zu bedeuten haben. Auch sieht man, dass in allen Kurven ein Dampfdruckmaximum auftritt. Setzt man also Alkohol hinzu an reines Benzol, so wird der Dampfdruck erhöht und erreicht ein Maximum (Kurve 100). Nimmt man statt des reinen Benzols das Gemisch *G* 85·19, so wird der Dampfdruck bei Alkoholzusatz auch erhöht (Kurve 85·19) und erreicht wieder ein Maximum. Die Flüssigkeit mit dem Maximumdampfdruck enthält jedoch mehr Alkohol als diejenige der Kurve 100. Wie man aus Fig. 2 sieht, wird der Alkoholgehalt der Flüssigkeit mit einem Maximum des Dampfdruckes grösser, jenachdem das binäre Gemisch, welchem man Alkohol hinzufügt, weniger Tetrachlorkohlenstoff und mehr Benzol enthält.

Vergleichen wir die Lage von zwei Kurven miteinander, z. B. Kurve 85·19 und Kurve 23. Der Dampfdruck des binären Gemisches *G* 85·19 ist grösser als derjenige des Gemisches *G* 23. Fügt man jetzt allmählich Alkohol hinzu, so dass beide ternären Gemische eben viel Alkohol enthalten, so bleibt anfangs der Dampfdruck der Flüssigkeit, aus dem Gemisch *G* 85·19 gebildet, am grössten. Wie man sieht, durchschneiden beide Kurven einander. Die beiden Flüssigkeiten, welche diesem Schnittpunkt entsprechen, haben also gleichen Dampfdruck. Weiterer Alkoholzusatz an beiden Gemischen hat jetzt zur Folge, dass der Dampfdruck der Flüssigkeit, aus dem Gemisch *G* 85·19 gebildet, kleiner ist als derjenige der Flüssigkeit, gebildet aus dem Gemisch *G* 23. Ähnliche Betrachtungen gelten natürlich auch für die andern Kurven.

Wir haben jetzt aus den Tabellen 10, 11, 12 und 13 die Dampfspannungskurven bei 66° abgeleitet. Man kann dieses natürlich auch für andere Temperaturen tun und für jede Temperatur eine Darstellung wie Fig. 2 zeichnen.

In den folgenden Tabellen 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 findet man die Daten, um auch noch Figuren für 34·8, 50 und 60° zu zeichnen (siehe Seite 464 und 465).

Im vorigen haben wir die Dampfdruckkurven der binären und ternären Gemische besprochen. Es geben diese Kurven die Dampfdrucke der Gemische an bei konstanter Temperatur. Wir werden jetzt die Siedepunktskurven nehmen, welche also die Siedepunkte der verschiedenen Gemische bei konstantem Druck angeben.

Dampfdrucke binärer und ternärer Gemische.

Tabelle 14.

Binäres System: Benzol + Äthylalkohol.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
2·07	174	326	471	578
3·85	185	347	503	620
9·47	195	371	545	677
17·38	198	379	562	702
25·64	198	382	570	711
32·15	197	380	569	711
50·14	190	371	557	697
64·91	178	351	530	671
79·88	155	311	479	609
93·28	122	257	403	520
100	103	223	354	462

Tabelle 15.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 77 : 23.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	153	281	407	500
2·65	191	353	515	632
8·11	201	380	559	692
17·50	204	390	580	721
26·50	204	392	585	729
40·13	199	385	577	722
50·57	193	376	564	709
59·43	186	363	546	688
72·23	167	334	508	642
82·38	148	301	462	589
89·96	130	270	421	542
100	103	223	354	462

Tabelle 16.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 44·6 : 55·4.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	163	295	426	521
2·71	203	380	551	678
5·33	208	391	575	710
12·72	212	406	599	744
22·20	212	408	603	753
33·40	208	400	598	746
55·17	190	372	560	703
70·77	167	335	508	643
81·02	147	301	465	589
89·25	128	266	417	539
100	103	223	354	462

Tabelle 17.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 26·3 : 73·7.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	166	303	435	533
2·48	207	387	561	687
6·10	215	408	600	744
12·01	218	414	612	763
22·81	216	414	615	767
30·80	213	410	608	762
43·90	203	393	588	740
56·11	187	370	559	703
66·30	173	343	522	663
80·79	144	297	459	584
94·35	115	244	387	501
100	103	223	354	462

Tabelle 18.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 14·81 : 85·19.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	170	307	441	541
11·60	221	422	625	777
20·98	219	420	624	778
30·92	215	414	615	769
47·56	199	389	583	733
59·64	184	361	543	687
70·48	163	325	497	631
84·28	137	280	437	560
100	103	223	354	462

Tabelle 19.

Binäres System: Tetrachlorkohlenstoff + Alkohol.

% Alkohol	34·8°	50°	60°	66°
0	173	312	446	544
2·57	221	413	601	741
7·02	225	428	630	780
15·75	226	430	637	788
23·31	223	427	637	789
28·32	220	421	630	782
41·75	206	403	600	752
51·14	193	381	571	716
56·13	187	369	554	700
60·94	179	355	534	677
72·87	156	317	487	614
79·98	142	292	453	576
89·77	122	257	404	520
100	103	223	354	462

Tabelle 20.

Binäres System: Benzol + Tetrachlorkohlenstoff.

% Tetrachlorkohlenstoff	34·8°	50°	60°	66°
0	147	271	389	477
23·0	153	281	407	500
55·4	163	295	426	521
73·7	166	303	435	533
85·19	170	307	441	541
100	173	312	446	544

Wir können diese erhalten durch ein ähnliches Verfahren, wie wir die Dampfdruckkurven abgeleitet haben. Für jedes binäre und ternäre Gemisch der Tabellen 10, 11, 12 und 13 kann man nämlich eine Kurve zeichnen, welche den Zusammenhang zwischen Temperatur und Dampfdruck angibt. Für jedes Gemisch kann man also die Temperatur finden, wobei dieses einen bestimmten Dampfdruck hat. Ich habe diese Temperaturen durch graphische Interpolation bestimmt für Dampfdrucke von 200, 380 und 760 mm.

Man findet diese in den folgenden Tabellen 21, 22, 23, 24, 25, 26 und 27 angegeben. Nach der ausführlichen Besprechung der vorigen Tabellen kann ich eine weitere Besprechung dieser wohl hinterlassen.

Siedepunkte binärer und ternärer Gemische.

Tabelle 21.

Binäres Gemisch: Benzol + Alkohol.

% Alk.	200 mm	380 mm	760 mm
0	42·2°	59·3°	80·3°
2·07	38·0	54·1	74·3
3·85	36·5	52·4	72·0
9·47	35·3	50·00	69·2
17·38	35·1	50·1	68·2
25·64	35·0	49·9	67·8
32·15	35·2	50·0	67·7
50·14	36·0	50·5	68·3
64·91	37·3	51·8	69·3
79·88	40·2	54·5	71·8
93·28	44·6	58·7	75·4
100	47·8	61·5	78·1

Tabelle 22.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 77 : 23.

% Alk.	200 mm	380 mm	760 mm
0	41·4°	58·1°	78·7°
2·65	35·9	51·9	71·7
8·11°	34·7°	50·0°	68·6°
17·50	34·4	49·4	67·5
26·50	34·4	49·3	67·2
40·13	34·9	49·7	67·4
50·57	35·6	50·2	67·9
59·43	36·5	51·1	68·6
72·23	38·6	53·0	70·4
82·38	41·1	55·2	72·5
89·96	43·5	57·6	74·5
100	47·8	61·5	78·1

Tabelle 23.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 44·6 : 55·4.

% Alk.	200 mm	380 mm	760 mm
0	40·0°	56·7°	77·5°
2·71	34·5	50·0	69·4
5·33	34·0	49·3	68·0
12·72	33·5	48·4	66·6
22·20	33·5	48·2	66·2
33·40	33·9	48·7	66·5
55·7	35·19	50·5	68·1
70·77	38·6	52·9	70·3

% Alk.	200 mm	380 mm	760 mm
81·02	41·2	55·4	72·4
89·25	43·9	57·8	74·6
100	47·8	61·5	78·1

Tabelle 24.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 26·3 : 73·7.

% Alk.	200 mm	380 mm	760 mm
0	39·4°	56·1°	76·8°
2·48	33·9	49·5	68·9
6·10	33·2	48·2	66·6
12·01	32·8	47·9	65·8
22·81	33·1	47·9	65·7
30·80	33·4	48·2	65·9
43·90	34·5	49·1	66·8
56·11	36·1	50·6	68·0
66·30	37·9	52·3	69·6
80·79	41·4	55·6	72·6
94·35	45·9	59·6	76·2
100	47·8	61·5	78·1

Tabelle 25.

Benzol : Tetrachlorkohlenstoff = 14·81 : 85·19.

% Alk.	200 mm	380 mm	760 mm
0	38·9°	55·7°	76·6°
11·60	32·5	47·3	65·4
20·98	32·7	47·5	65·3
30·92	33·2	47·9	65·6
47·56	34·9	49·4	67·0
59·64	36·7	51·3	68·6
70·48	39·2	53·6	70·8
84·28	42·7	56·7	73·7
100	47·8	61·5	78·1

Tabelle 26.

Binäres Gemisch:

Tetrachlorkohlenstoff + Alkohol.

% Alk.	200 mm	380 mm	760 mm
0	38·5°	55·4°	76·4°
2·57	32·5	47·8	66·8
7·02	32·1	47·1	65·2
15·75	32·1	47·0	64·9
23·31	32·3	47·2	64·9
28·32	32·7	47·5	65·2
41·75	34·1	48·6	66·3
51·14	35·55	49·9	67·6
56·13	36·2	50·7	68·1
60·94	37·3	51·6	69·1
72·87	40·0	54·1	71·5
79·98	41·9	55·8	72·9
89·77	44·7	58·5	75·4
100	47·8	61·5	78·1

Tabelle 27.

Binäres Gemisch:

Tetrachlorkohlenstoff + Benzol.

% Tetrachlorkohlenstoff	200 mm	380 mm	760 mm
0	42·2°	59·3°	80·3
23·0	41·4	58·1	78·7
55·40	40·0	56·7	77·5
73·7	39·4	56·1	76·8
85·19	38·9	55·7	76·6
100	38·5	55·4	76·4

Es ist uns jetzt mit Hilfe der vorigen Tabellen möglich, die Siedepunktskurven für Dampfdrucke von 200, 380 und 760 mm zu zeichnen.

Ebenso wie ich die verschiedenen Dampfdruckkurven von 66° in einer Figur vereinigt habe, kann man auch die verschiedenen Siedepunktskurven des gleichen Druckes in einer Figur zusammenbringen. Nimmt man z. B. den Dampfdruck von 760 mm, so hat man wieder, wie auch in Fig. 2, sechs Kurven, die jetzt jedoch alle ihre konvexe Seite nach unten wenden. Es tritt also in jeder dieser Kurven eine Minimumsiedetemperatur auf. Die Flüssigkeit der Kurven 0 und 100, welche dieser Minimumsiedetemperatur angehören, ändern bei der Destillation ihre Zusammensetzung nicht, da es binäre Flüssigkeiten sind. Diejenigen der andern Kurven sind jedoch ternäre Flüssigkeiten und ändern bei der Destillation ihre Zusammensetzung und ihren Dampfdruck.

Betrachten wir noch einmal die Dampfdrucke der Gemische bei konstanter Temperatur, und wählen wir als Beispiel 66°. In Fig. 2 sind die verschiedenen Dampfdruckkurven gezeichnet, eine weit bessere Einsicht erhalten wir jedoch auf folgende Weise.

Die ternären Flüssigkeiten kann man nämlich durch Punkte innerhalb eines gleichzeitigen Dreiecks angegeben. In Fig. 3 habe ich eine perspektivische Abbildung dieses Dreiecks gezeichnet; die Eckpunkte a, b und t geben die drei Komponenten Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff an. Senkrecht auf der Ebene dieses Dreiecks können wir jetzt die Dampfdrucke der Flüssigkeiten aussetzen, so dass wir eine Dampfdruckfläche erhalten. In Fig. 3 ist diese Dampfdruckfläche für 66° gezeichnet.

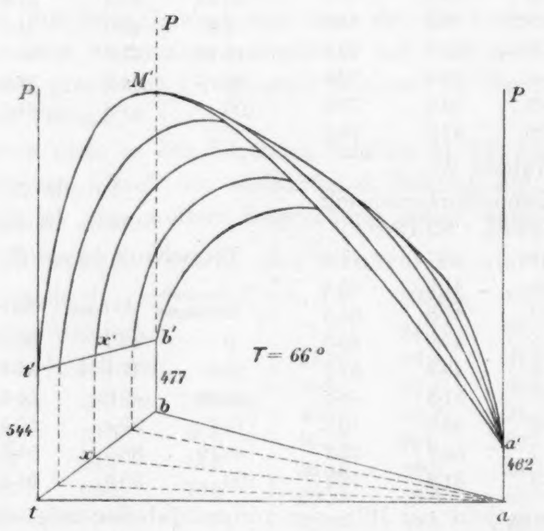


Fig. 3.

Nehmen wir erst die Komponente Alkohol; der Dampfdruck dieser Komponente ist bei 66° 462 mm. In Punkt a errichten wir also senkrecht auf der Ebene des Dreiecks eine Gerade aa', welche einen Druck von 462 mm angibt. Die Geraden tt' und bb' geben Dampfdrucke von 544 und 477 mm an, da die Dampfdrucke von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bei 66° 544 und 477 mm sind.

Die Flüssigkeiten, welche nur allein Tetrachlorkohlenstoff und Benzol enthalten, werden in Fig. 3 durch die Seite tb des Dreiecks angegeben. Die Dampfdrucke dieser Flüssigkeiten (siehe Tabelle 20) werden durch eine Kurve, in der Grenzebene tbP gelegen, angegeben. In Fig. 3 ist diese Kurve $t'x'b'$.

Die Dampfdruckkurve des binären Systems: Alkohol—Tetrachlorkohlenstoff, welche in Fig. 2 durch Kurve 100 angegeben ist, muss in Fig. 3 natürlich in der Grenzebene taP liegen. Es ist die Kurve $t'M'a'$, welche in M' ein Dampfdruckmaximum aufweist. Die Dampfdruckkurve des binären Systems: Benzol—Alkohol, welche in Fig. 2 durch Kurve 0 angegeben wird, muss in Fig. 3 natürlich in der Grenzebene baP liegen; es ist die von b' nach a' laufende Kurve, welche nur zum Teile sichtbar ist.

Die beiden Kurven 0 und 100 der Fig. 2 haben also in Fig. 3 schon einen Platz gefunden; ausserdem ist die Dampfdruckkurve $t'x'b'$, welche in Fig. 2 nicht auftritt, darin aufgenommen.

Betrachten wir jetzt die Dampfdruckkurven der Flüssigkeiten, welche aus den binären Gemischen Benzol—Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol zusammengesetzt sind, und welche in Fig. 2 durch die Kurven 23, 55·4, 73·7 und 85·19 vorgestellt sind. Nimmt man ein solches binäres Gemisch, so wird dieses durch einen Punkt der Seite tb angegeben; sei x dieser Punkt. Nennen wir dieses binäre Gemisch Gx. Die verschiedenen Flüssigkeiten, welche aus diesem Gemisch Gx und Alkohol zusammengestellt werden können, werden natürlich durch Punkte der Geraden xa angegeben. Die Dampfdruckkurve dieser Flüssigkeiten muss also in einer durch xa gehenden Ebene liegen, senkrecht auf der Ebene des Dreiecks. In Fig. 3 ist diese angegeben durch eine Kurve, welche von x' ausgeht nach a' und nur zum Teile sichtbar ist; diese Kurve liegt ganz in der Ebene xaP.

Man sieht also leicht, auf welche Weise man in Fig. 3 die Kurven 23, 55·4, 73·7 und 85·19 anbringen muss. Einige dieser Kurven sind angegeben, und wenn man durch diese Kurven eine Fläche anbringt, so erhält man etwas wie Fig. 3. Wenn man diese Fläche konstruiert hat, so kann man leicht für jede Flüssigkeit den Dampfdruck bei 66° angeben. Man hat nämlich in dem Punkt, welcher der Zusammensetzung der Flüssigkeit entspricht, nur eine Gerade senkrecht auf der Ebene des Dreiecks aufzurichten; die Länge dieser Geraden bis zum Schnittpunkt mit der Fläche gibt den Dampfdruck an.

Mit Hilfe der mitgeteilten Tabellen kann man natürlich auch die Dampfdruckflächen bei 60, 50 und 34·8° konstruieren.

Ebenso, wie wir im vorigen die Dampfdruckfläche konstruiert haben, kann man mit Hilfe der hiervon mitgeteilten Tabellen die Siedepunktsflächen konstruieren für Dampfdrucke von 200, 380 und 760 mm. Ich werde dieses jedoch unterlassen. Man sieht jedoch leicht, dass die Siedepunktsfläche eine ganz andere Form haben muss als die Dampf-

druckfläche. Man sieht dieses leicht ein, wenn man bedenkt, dass die Siedepunktskurven der binären Gemische Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol und Benzol—Alkohol ihre konvexe Seite nach unten wenden.

Nehmen wir noch einmal Fig. 3. Man bedenke hierbei, dass die Dampfdruckfläche nur die Dampfdrucke der Flüssigkeiten angibt und nicht diejenigen der Dämpfe. Die Dampfdruckfläche für die Dämpfe wird eine etwas andere Lage haben. Man muss sich nämlich in Fig. 3 eine Fläche denken, welche ganz unterhalb der gezeichneten Fläche liegt; in fünf Punkten jedoch werden die zwei Flächen zusammenfallen.

Erstens wird dieses der Fall sein, in den drei Punkten t, b' und a', welche die Dampfdrucke der drei reinen Komponenten angeben; auch ist dieses der Fall in Punkt M', der den Dampfdruck der Flüssigkeit mit der Maximaltension des Systems: Tetrachlorkohlenstoff—Alkohol angibt und ebenso in dem übereinstimmenden Punkt der Kurve $b'a'$ des binären Systems: Benzol—Alkohol.

Man sieht dieses auch noch ein, wenn man sich in Fig. 3 die Dampfdruckkurven für die Dämpfe der drei binären Systeme gezeichnet denkt. In dem binären System ta muss diese Kurve von t' nach a' gehen; sie wird weiter ganz unterhalb der Kurve $t'M'a'$ liegen und diese allein in M' berühren. In dem binären System ba hat man etwas ähnliches, nämlich eine Kurve, welche von b' nach a' geht, und welche die gezeichnete Kurve $b'a'$ berührt in dem Punkt, welcher der Maximaltension entspricht, und weiter ganz unterhalb der andern Kurve liegt. In dem binären System tb, worin kein Maximum des Dampfdruckes auftritt, wird man eine zwischen t' und b' verlaufende Kurve erhalten, welche ganz unterhalb der Kurve $t'x'b'$ liegen muss. Denkt man sich jetzt durch diese drei Kurven eine Fläche angebracht, welche weiter ganz unterhalb der gezeichneten liegt, so hat man eine Vorstellung der Fläche, welche die Dampfdrucke der Dämpfe angeben wird, welche mit den Flüssigkeiten im Gleichgewicht sein können.

Im folgenden komme ich auf diese beiden Flächen noch zurück.

(Wird fortgesetzt.)

Leiden, Anorgan.-chemisches Laboratorium der Universität

Über die genauere Zustandsgleichung der Gase.

Von
J. B. Goebel.

Die ausserordentlich vielseitige Verwendbarkeit der van der Waalsschen Theorie der Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes ist bekannt.

Ist man nach van der Waals im Besitze einer „verallgemeinerten Zustandsgleichung", derart etwa, dass man für eine Substanz den Druck p als Funktion des spezifischen Volumens v und der Temperatur t kennt:

$$p = f(v_1 t), \tag{1}$$

so erlangt man wie mit einem Schlage auf eine ganze Reihe wichtiger Fragen, welche die Zustandsänderungen der Substanz betreffen, die erwünschte Antwort.

Ich will nur eine der interessantesten dieser Fragen hier anführen, nämlich die Frage nach den sogenannten kritischen Daten irgend einer Substanz.

Diese Frage wird nach der Theorie von van der Waals beantwortet, wenn man mit Hinsicht auf (1) setzt[1]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial v} &= 0 \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} &= 0 \end{aligned}\right\} . \tag{2}$$

Man erhält dann statt einer drei Gleichungen, aus welchen sich für die Unbekannten t, p und v bestimmte Werte t_k, p_k und v_k berechnen lassen, welche man beziehungsweise als „kritische Temperatur", „kritischen Druck" und „kritisches Volumen" bezeichnet. Der Kurvenpunkt $p = p_k$, $v = v_k$ der Isotherme t_k ist der kritische Punkt.

Die von van der Waals (1873) gegebene Zustandsgleichung, deren geometrische Diskussion auch zu den Gleichungen (2) führte, hat die Form:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

---

[1]) Vergl. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, §§ 30 u. 185.

Hierin bedeutet p den Druck, v das Volumen, T die absolute Temperatur; R, a und b sollen Konstante sein. Als Einheit des Druckes wird gewöhnlich die Atmosphäre, als Einheit des Volumens dasjenige gewählt, welches die in Betracht gezogene Masse (z. B. 1 g) des Gases bei 0° unter dem Drucke von einer Atmosphäre einnimmt.

Das erste Glied:

$$\frac{RT}{v-b}$$

entspricht dem Drucke, welcher nach der kinetischen Gastheorie durch die Stösse der in fortschreitender Bewegung befindlichen Gasmoleküle gegen die Gefässwände erklärt wird. Das zweite subtraktiv auftretende Glied:

$$\frac{a}{v^2}$$

repräsentiert den Betrag K, um welchen jener nach aussen wirkende Druck infolge der Molekularattraktion vermindert wird.

So gut nun qualitativ die van der Waalssche Gleichung das Verhalten vieler Stoffe im gasförmigen und flüssigen Zustande erklärt, so gibt doch die Gleichung quantitativ die Versuchsresultate nur bis zu einem gewissen Grade befriedigend wieder; sie gilt nämlich exakt nur für nicht zu stark komprimierte Gase, versagt aber schon in der Nähe des kritischen Punktes.

Bei der Aufstellung der Theorie von van der Waals war bekanntlich das klassische Beispiel das Verhalten der Kohlensäure. Die für dieses Gas sich ergebende Zustandsgleichung stimmt aber schon bei Temperaturen von etwa 60° an nicht mehr mit der Erfahrung überein.

Clausius stellte denn auch, um diesem Mangel abzuhelfen, eine andere Zustandsgleichung für Kohlensäure auf:

$$p = \frac{0{\cdot}003688\,T}{v - 0{\cdot}000843} - \frac{2{\cdot}0935}{T(v + 0{\cdot}000977)}.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich tatsächlich innerhalb eines grossen Temperaturintervalles und bis zu ziemlich kleinen Volumen die Drucke p für Kohlensäure berechnen, gleichviel, ob für den gasförmigen oder für den flüssigen Zustand. Nach Thiesen besitzt indessen die von Clausius gewählte Gleichungsform keine allgemeine Bedeutung; es ist also sehr fraglich, ob dieser Relation ein allgemeines Gesetz zugrunde liegt.

Auch die Einbeziehung der früher sogenannten permanenten Gase und Gasgemische (Sauerstoff, Stickstoff, Luft) in die van der Waalssche Theorie ist nur in seltenern Fällen versucht worden, und doch

dürften gerade bezüglich dieser neuerdings in gasförmigem wie flüssigem Zustande vielfach technisch verwendeten Stoffe genauere Formeln erwünscht sein.

Betrachtungen, wie die obigen, regten mich zu einer Studie an, deren Ziel auf die Aufstellung einer etwas genauern Zustandsgleichung gerichtet war.

Schreiben wir die van der Waalssche Gleichung in der Form:

$$p = \frac{RT}{v-b} - K,$$

so bedeutet, wie bereits oben erwähnt, K den Betrag, um welchen der nach aussen wirkende Druck $\frac{RT}{v-b}$ infolge der Molekularattraktion zu vermindern ist. Ich versuchte nun, den Einfluss, welchen das Molekularvolumen auf den Betrag K haben dürfte, angenähert zu bestimmen. Es wurde zu diesem speziellen Zweck (d. h. zur Berechnung der Attraktionskräfte) das Molekülsystem als ein ruhendes angenommen; damit war das Problem auf ein einfacheres, statisches Problem zurückgeführt.

Für verschiedene reguläre Systeme diskret verteilter, gleicher kugelförmiger, homogener Massenteilchen (Moleküle) wurde die Anziehungskraft, welche das System auf ein an der Gefässwand (Systemoberfläche) befindliches Molekül ausübt, unter Annahme eines gewissen Attraktionsgesetzes wirklich berechnet.

Dieses Attraktionsgesetz lässt sich folgendermassen aussprechen: Sind in zwei Massenpunkten die Massen m_1 und m_2 konzentriert, und ist die Entfernung derselben gleich r, so ziehen sich die beiden Massenpunkte mit einer Kraft $\varkappa$ an:

$$\varkappa = \varepsilon \frac{m_1 m_2}{r^4}. \tag{3}$$

Hierin ist ε eine nur von der betrachteten Substanz abhängige Grösse. Dieselbe kann als diejenige Kraft definiert werden, mit welcher sich zwei in der Einheit der Entfernung konzentriert gedachte Masseneinheiten der betreffenden Substanz einander anziehen.

Man wird leicht übersehen, dass die Bestimmung der Anziehungskräfte in unendlichen Molekülsystemen, wie sie hier definiert wurden, auch unter den angegebenen vereinfachenden Voraussetzungen noch auf ziemlich umständliche Berechnungen führen musste; die exakten Schlussresultate der betreffenden Entwicklungen lassen sich nur in Form von unendlichen Reihen angeben. Diese Reihen lassen sich indessen mit sehr guter Annäherung in geschlossenen Formen darstellen, und zwar

derart, dass wir das Resultat aller Berechnungen einfach wie folgt zusammenfassen können.

Es sei in dem mit der Masse m (z. B. 1 g) des Gases erfüllten Raum v ein gewisser Raumteil v_m wirklich mit Molekülen erfüllt. Diesen Raumteil v_m nehmen wir als unabänderlich an; er sei vor allem vollständig unabhängig von der Temperatur und bis zu gewissen (später für einzelne Gase noch genauer anzugebenden) Grenzen auch unabhängig vom Volumen v.

Dann ergeben die Rechnungen, dass man sehr annähernd setzen kann:

$$K = \frac{\varepsilon \lambda}{(v - \beta v_m)^2}. \tag{4}$$

Hierin bedeuten λ und β Konstanten, welche mit den verschiedenen Arten von Molekülsystemen variieren; ε ist die oben [Gleichung (3)] definierte Grösse, welche sich von Substanz zu Substanz ändert. Nimmt man also an, dass bei der Kompression eines Gases die Konfiguration im Molekülsystem im allgemeinen und bis zu einer gewissen Volumengrenze die gleiche bleibt, so gelangt man zu der Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v - \alpha)^2}, \tag{5}$$

worin abkürzend gesetzt ist:

$$a = \varepsilon \lambda, \tag{6}$$

$$\alpha = \beta v_m, \tag{7}$$

so dass a und α Konstanten bedeuten.

Es erübrigt nun zu prüfen, in welchem Grade die auf dem Wege der Hypothese gewonnene Gleichung (5) als Ausdruck der Tatsachen zu betrachten ist. Wir nehmen diese Prüfung nach dem Vorgange von van der Waals vor; wir ermitteln in irgend einer Weise die Konstanten a, α und b, nehmen aber zunächst nur die beiden ersten Konstanten als feststehend an. Mit Verwendung von a, α und möglichst vieler zusammengehöriger Beobachtungszahlen T, v, p wird dann an der Hand von Gleichung (5) versucht festzustellen, ob auch die Grösse b annähernd konstant bleibt, oder für den Fall, dass dies nicht zutrifft, ob ein einfaches Gesetz erkennbar ist, nach welchem sich die Grösse b ändert.

Es zeigt sich nun, dass für eine Reihe von Gasen der Wert b innerhalb ausgedehnter Temperatur- und Volumenintervalle als konstant betrachtet werden kann; für eine andere Gruppe von gasförmigen Stoffen nimmt der Wert b mit wachsendem Drucke, wenn auch nur in geringem Masse, ab. Jedenfalls kann man bei Ausführung von Rech-

nungsoperationen mit Gleichung (5) innerhalb kleiner Druckintervalle b als konstant betrachten.

Wenn man auf diese Verhältnisse Rücksicht nimmt, so kann man die im Eingang angeführten Gleichungen (2) zur Bestimmung der kritischen Daten anwenden und erhält leicht für die kritische Temperatur T_k, den kritischen Druck p_k und das kritische Volumen v_k, beziehungsweise die Ausdrücke:

$$T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{R(b-\alpha)} \tag{8}$$

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{(b-\alpha)^2} \tag{9}$$

$$v_k = 3b - 2\alpha. \tag{10}$$

Umgekehrt lassen sich auch die Konstanten a, α und b leicht berechnen, wenn man im Besitz der kritischen Daten ist. Man erhält:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k} \tag{11}$$

$$\alpha = v_k - \frac{3}{8} \frac{R T_k}{p_k} \tag{12}$$

$$b = v_k - \frac{1}{4} \frac{R T_k}{p_k}. \tag{13}$$

Die in den Gleichungen (11) bis (13) vorkommende Konstante R kann für die erste Rechnung näherungsweise:

$$R = 0{\cdot}00367$$

gesetzt werden. Alsdann ergeben sich für die Unbekannten a, α und b gewisse Werte $a = a'$, $\alpha = \alpha'$, $b = b'$, die aber als Näherungswerte zu betrachten sind. Da nun Gleichung (5) auch den speziellen Werten:

$$T = 273, \quad v = 1, \quad p = 1 \text{ Atm.}$$

genügen muss, so haben wir noch die Relation:

$$1 = \frac{273 R}{1-b} - \frac{a}{(1-\alpha)^2}. \tag{14}$$

In diese Gleichung setzen wir die approximativen Werte $a = a'$, $\alpha = \alpha'$, $b = b'$ ein und erhalten so einen genauern Wert R; mit Hilfe desselben erhalten wir aus (11) bis (13) genauere Werte für die Konstanten a, α und b.

Diese Methode zur Berechnung der Konstanten wäre ausserordentlich einfach. Leider trifft aber die ihr zugrunde liegende hauptsächliche Voraussetzung nicht ganz zu: von den kritischen Daten sind in den allermeisten Fällen nur die kritische Temperatur T_k und der kritische Druck p_k genauer bekannt, die kritischen Volumina v_k werden von

den verschiedenen Experimentatoren, wenn überhaupt, so sehr verschieden angegeben. Wir sind infolgedessen darauf angewiesen, bei der Ermittlung der Werte a, α und b ausser den kritischen Daten auch noch die allgemeinen Versuchsdaten als Rechnungsunterlagen zu benutzen.

Die Berechnungsversuche, die ich in dieser Beziehung anstellte, und die sich zunächst auf fünf Gase: Kohlensäure, Äthylen, Stickoxydul, Stickstoff und Sauerstoff erstreckten, ergaben nun, dass für jedes dieser Gase die geeignete, den Versuchsdaten entsprechende Konstante α mittels einer eigenartig einfachen Relation auffindbar ist; es ist nämlich:

$$\alpha = \frac{c}{M}, \tag{15}$$

worin M das Molekulargewicht des betreffenden Gases, c eine Konstante bedeutet, welche etwa gleich 0·01917 gesetzt werden kann.

Setzen wir den Fall, diese Gleichung träfe allgemein zu, so wäre nach (7):

$$Mv_m = \text{konst.}$$

Die Bedeutung dieser Relation soll hier kurz dargelegt werden. Bezeichnen wir, um zu einfachen Vorstellungen zu gelangen, mit v_m den Raum, welcher in 1 g Gas mit Molekülen wirklich erfüllt ist, so bedeutet Mv_m den Raum, welcher in einem Mol (M-Gramm) des betreffenden Gases mit Molekülen erfüllt ist.

Drücken wir das Volumen v_m statt in den seitherigen Einheiten in absolutem Masse aus, so müssen wir die vorige Gleichung schreiben:

$$Mv_m d = \text{konst.}, \tag{16}$$

worin d die Dichte des betreffenden Gases bezeichnet. Die Grösse Mv_m bedeutet jetzt in absolutem Masse den Raum, welcher in einem Mol des Gases von Molekülen erfüllt ist. Dieser Raumteil ist aber nach der Avogadroschen Regel dem absoluten Volumen $v_{abs.}$ eines Moleküls des Gases proportional ($Mv_m = nv_{abs.}$, worin n die konstante Molekülzahl in einem Mol bezeichnet). Man kann also schreiben:

$$v_{abs.}d = \text{konst.}, \tag{17}$$

d. h. die absoluten Volumina der Gasmoleküle verhalten sich umgekehrt wie die Dichten der betreffenden Gase.

In der folgenden Tabelle sind für die verschiedenen Gase die mittels der Gleichung:

$$\alpha = \frac{0{\cdot}01917}{M}$$

berechneten Konstanten α zusammengestellt.

Tabelle 1.

Substanz	Molekulargewicht M	Konstante α
Kohlensäure, CO_2	44	0·00044
Äthylen, C_2H_4	28	0·00068
Stickoxydul, N_2O	44	0·00044
Stickstoff, N_2	28·1	0·00068
Sauerstoff, O_2	32	0·00060

Ist für irgend ein Gas die Konstante α bekannt, so hat die Ermittlung der Werte von a und b keine Schwierigkeiten mehr. Da T_k und p_k als bekannt vorausgesetzt werden dürfen, so lässt sich zunächst nach (12) v_k berechnen. Aus (11) und (13) ergeben sich dann a und b, zur genauern Ermittlung der Konstanten R dient wieder Gleichung (14).

Es bleibt dann nur noch übrig, wie bereits früher besprochen, die Gleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v-\alpha)^2}$$

an der Hand von möglichst ausgedehnten Beobachtungsreihen auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen. Wir haben unsern diesbezüglichen numerischen Berechnungen zumeist die Versuchsergebnisse von Amagat zugrunde gelegt, welche in den „Annales de Chimie et de Physique", 6 série, 1893 veröffentlicht sind. Diese Versuchsreihen dürfen wohl als die für die betreffenden Gase ausführlichsten und bestgeordneten bezeichnet werden.

Wir wählen als erstes Berechnungsbeispiel die Ermittlung der Konstanten für die Zustandsgleichung der Kohlensäure und die Prüfung dieser Gleichung mit Hilfe der Amagatschen Beobachtungsreihen.

Für Kohlensäure ist	nach Andrews	nach Amagat
$T_k =$	303·9	304·35
$p_k =$	72	72·9 Atm.

Zur Einsetzung in die Formeln (11) bis (14) wurde angenommen:

$$T_k = 304 \qquad p_k = 72,$$

und man erhält alsdann mit Verwendung der bereits oben bestimmten Konstanten: $\alpha = 0{\cdot}00044$ (Tabelle 1)

$$R = 0{\cdot}003681, \quad a = 0{\cdot}00734, \quad b = 0{\cdot}00238, \quad v_k = 0{\cdot}00626,$$

so dass die Zustandsgleichung der Kohlensäure wie folgt zu schreiben wäre:

$$p = \frac{0{\cdot}003681\,T}{v - 0{\cdot}00238} - \frac{0{\cdot}00734}{(v - 0{\cdot}00044)^2}. \tag{18}$$

Es soll nun zunächst gezeigt werden, dass diese Gleichung in sehr befriedigender Weise mit der Erfahrung übereinstimmt für Drucke, welche grösser sind als der kritische Druck, für Temperaturen, welche grösser sind als die kritische Temperatur, und für Volumina, welche

grösser sind als $0{\cdot}0045 = 1{\cdot}9\,b$[1]. Wir haben zu diesem Zweck für eine Reihe von **Amagat**schen Beobachtungswerten (p, T, v), welche den genannten Bedingungen entsprechen, mittels der Gleichung:

$$p = \frac{0{\cdot}003\,681\,T}{v - b} - \frac{0{\cdot}007\,34}{(v - 0{\cdot}000\,44)^2}$$

die zugehörigen Zahlen b bestimmt. Die Resultate dieser Rechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zu jeder Temperatur t sind (in der ersten Zeile) die betreffenden Volumina v, in der zweiten Zeile die betreffenden Werte b angegeben.

Tabelle 2. Werte b für **Kohlensäure**.

Temperatur t		Druck p in Atmosphären							
		72	74	75	90	100	150	200	300
31°	$v =$	0·00626							
	$b =$	*000238*							
32°	$v =$	0·00682	0·00547						
	$b =$	*000238*	*0·00239*						
35°	$v =$		0·00718	0·00680					
	$b =$		*0·00237*	*0·00238*					
50°	$v =$			0·00988	0·006 66	0·00491			
	$b =$			*0·00233*	*0·00241*	*0·00237*			
60°	$v =$			0·01121	0·00816	0·00661			
	$b =$			*0·00235*	*0·00239*	*0·00242*			
80°	$v =$			0·01317	0·01021	0·00873	0·00454		
	$b =$			*0·00237*	*0·00243*	*0·00245*	*0·00233*		
100°	$v =$			0·01490	0·01184	0·01030	0·00585		
	$b =$			*0·00243*	*0·00247*	*0·00248*	*0·00242*		
137°	$v =$			0·01758		0·01259	0·00772	0·00548	
	$b =$			*0·00249*		*0·00251*	*0·00249*	*0·00240*	
258°	$v =$			0·02489		0·01847	0·01212	0·00902	0·00607
	$b =$			*0·00250*		*0·00253*	*0·00254*	*0·00251*	*0·00239*

Wenn also die oben angegebenen Bedingungen erfüllt sind, so ist die Variation von b, wie aus der Tabelle ersichtlich, eine verhältnismässig geringe; es kann mit grosser Annäherung b gleich dem mittels unserer Formeln vorausberechneten Werte gesetzt werden:

$$b = 0{\cdot}002\,38\,.$$

Nur bei höhern Temperaturen (von etwa 100° an) scheinen die Werte b etwas anzusteigen, aber auch hier nur dann, wenn die Volumina wesentlich grösser sind als $1{\cdot}9\ b$. Gerade in diesem Falle ist aber eine kleine Variation von b nur von sehr geringem Einfluss auf das aus Gleichung (18) sich ergebende Rechnungsresultat für den Druck p, weil nämlich die Grösse b in der Differenz $v - b$ auftritt.

[1]) **van der Waals** nimmt als Ergebnis seiner theoretischen Betrachtungen die untere Grenze $v = 2b$ an.

Es ist nun noch von Interesse, zu ermitteln, mit welchem Grade von Annäherung die Formel (18) die Drucke p wiedergibt für den Fall, dass dieselben **kleiner** ausfallen als der kritische Druck p_k, und für den Fall, dass die Temperatur t **kleiner** ist als die kritische Temperatur t_k.

Um in dieser Frage ein Urteil zu gewinnen, wurden wieder mit Benutzung der betreffenden **Amagat**schen Beobachtungszahlen für eine Reihe von Temperaturen und Volumina die Drucke p nach (18) berechnet und mit den entsprechenden von **Amagat** beobachteten Drucken, die wir hier zum Unterschiede mit p' bezeichnen wollen, verglichen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Berechnungen zusammengestellt, und zwar in der Weise, dass für die in Betracht gezogenen Temperaturen t und beobachteten Drucke p' angegeben wurden:

1. die Volumina v,
2. die berechneten Drucke p,
3. die Verhältnisse $\frac{p}{p'} = \frac{\text{berechneter Druck}}{\text{beobachteter Druck}}$.

Tabelle 3.

Werte p für **Kohlensäure** ($b = 0{\cdot}00238$).

Temperatur t		Beobachtete Drucke p' in Atm.							
		31	34	35	40	45	50	60	70
0°	$v =$	0·002381	0·02056						
	$p =$	*33·4*	*37·2*						
	$p:p' =$	·1·077	1·094						
10°	$v =$		0·02280	0·02183	0·01765				
	$p =$		*36·4*	*37·5*	*43·4*				
	$p:p' =$		1·070	1·071	1·085				
20°	$v =$			0·02386	0·01974	0·01640	0·01360		
	$p =$			*36·8*	*42 4*	*48·1*	*53·7*		
	$p:p' =$			1·051	1·060	1·069	1·074		
32°	$v =$				0·02188	0·01856	0·01584	0·01156	0·00771
	$p =$				*41·6*	*47·0*	*52 5*	*63·0*	*71·8*
	$p:p' =$				1·040	1·044	1·050	1·050	1·026
40°	$v =$				0·02309	0·01973	0·01705	0·01287	0·00961
	$p =$				*41·3*	*46·7*	*51·9*	*62·3*	*72·1*
	$p:p' =$				1·032	1·038	1·038	1·038	1·030
60°	$v =$					0·02247	0·01968	0·01548	0·01241
	$p =$					*45·9*	*51·0*	*61·1*	*71·3*
	$p:p' =$					1·020	1·020	1·018	1·018
80°	$v =$						0·02196	0·01757	0·01443
	$p =$						*50·5*	*60·5*	*70·4*
	$p:p' =$						1·010	1·008	1·006
100°	$v =$						0·02414	0·01952	0·01621
	$p =$						*50·0*	*59·9*	*69·8*
	$p:p' =$						1·000	0·999	0·997

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man zunächst, dass die berechneten Drucke p durchweg etwas grösser sind als die beobachteten p'. Überblickt man die einzelnen Kolumnen, so ersieht man, dass mit wachsender Temperatur das Verhältnis $\frac{p}{p'}$ stetig kleiner wird und sich mehr und mehr dem Werte 1 nähert, d. h. mit wachsender Temperatur trifft Formel (18) immer genauer zu; bei höhern Temperaturen kann sie — auch für $p < p_k$ — als vollständig exakt betrachtet werden.

Gewisse Gesetzmässigkeiten in der Variation von $\frac{p}{p'}$ sind unverkennbar.

Für gleiche Temperaturen weichen diese Verhältniszahlen nur wenig von einem gewissen Mittel ab; so ist im Mittel für:

	0°	10°	20°	32°	40°	60°	80°	100°
$\frac{p}{p'} =$	1·085	1·075	1·062	1·042	1·035	1·019	1·008	1·000

Oberhalb der kritischen Temperatur ($t_k = 31^0$) ist der Fehler, welcher dadurch begangen wird, dass man p an Stelle von p' setzt, bereits kleiner als ca. 4·2 %.

Kurz zusammengefasst ist das Resultat unserer Rechnungen das folgende. Die Zustandsgleichung (18) für gasförmige Kohlensäure kann als genau gültig betrachtet werden für den Fall, dass $v > 1{\cdot}9\, b = 0{\cdot}0045$ und $p \geq p_k = 72$ Atm. ist. Für Drucke $p < p_k$ schmiegen sich die durch Gleichung (18) repräsentierten Isothermen den gleichartigen Kurven, welche den Amagatschen Beobachtungszahlen entsprechen, mit grosser Regelmässigkeit an, und zwar um so genauer, je höher die Temperaturen sind.

Die analogen Rechnungen, wie für Kohlensäure, wurden zunächst für Äthylen durchgeführt, da gerade auch für dieses Gas besonders ausgedehnte Versuchsreihen von Amagat vorliegen.

Nach Amagat und Dewar kann die kritische Temperatur t_k des Äthylens zu 10°, der kritische Druck p_k zu etwa 51 Atm. angenommen werden. Wir wählten für die Rechnungen:

$$T_k = 273 + 10 = 283, \qquad p_k = 50 \text{ Atm.}$$

Nach Tabelle 1 ist ferner:

$$\alpha = 0{\cdot}00068,$$

so dass die Gleichungen (11) bis (14) die folgenden Werte ergeben:

$$R = 0{\cdot}003684, \quad a = 0{\cdot}00917, \quad b = 0{\cdot}00329, \quad v_k = 0{\cdot}00850.$$

Die Zustandsgleichung für Äthylen wäre demnach wie folgt zu schreiben:

$$p = \frac{0{\cdot}003684\,T}{v - 0{\cdot}00329} - \frac{0{\cdot}00917}{(v - 0{\cdot}00068)^2}. \qquad (19)$$

Wir prüfen in dieser Gleichung wieder unter den Voraussetzungen:

$$t > t_k = 10^0, \quad p > p_k = 50 \text{ Atm.} \quad \text{und} \quad v > 1{\cdot}9\,b = 0{\cdot}0062$$

die Konstante $b = 0{\cdot}00329$ an der Hand der Amagatschen Versuchszahlen auf ihre Richtigkeit und erhalten, indem wir die Rechnungsresultate zusammenstellen, folgende, die kleinen Variationen der Grösse b darstellende Tabelle.

Tabelle 4.

Werte b für Äthylen.

Temperatur t		Druck p in Atm.					
		50	60	75	100	150	200
10°	v =	0·00840					
	b =	*0·00329*					
20°	v =	0·01258	0·00717				
	b =	*0·00318*	*0·00328*				
40°	v =	0·01628	0·01214	0·00774			
	b =	*0·00313*	*0·00326*	*0·00327*			
60°	v =	0·01907	0·01488	0·01067	0·00668		
	b =	*0·00317*	*0·00325*	*0·00331*	*0·00322*		
80°	v =	0·02154	0·01714	0·01273	0·00847		
	b =	*0·00325*	*0·00328*	*0·00332*	*0·00330*		
100°	v =	0·002384	0·01922	0·01459	0·01005	0·00616	
	b =	*0·00336*	*0·00337*	*0·00336*	*0·00333*	*0·00314*	
137·5°	v =	0·02747		0·01741	0·01247	0·00785	
	b =	*0·00339*		*0·00341*	*0·00336*	*0·00325*	
198·5°	v =	0·03304		0·002152	0·01580	0·01027	0·00768
	b =	*0·00348*		*0·00344*	*0·00341*	*0·00331*	*0·00320*

Vergleichen wir diese Tabelle mit der entsprechenden Tabelle für Kohlensäure, so finden wir, dass unsere Zustandsgleichung für Äthylen (für $p \geq p_k = 50$ Atm.) genau in derselben Weise gilt wie die früher für Kohlensäure angegebene; im Mittel kann durchweg gesetzt werden:

$$b = 0{\cdot}00329;$$

im übrigen trifft bis in alle Einzelheiten hinein das früher für Kohlensäure Gesagte zu.

Wir haben weitergehend mit diesem Werte von b [Gleichung (19)] auch für den Fall $p < p_k = 50$ Atm. die Drucke p für eine Reihe von Temperaturen und Volumina berechnet. In der folgenden Tabelle sind wieder wie oben für Kohlensäure die Resultate dieser Berechnungen in der Weise zusammengestellt, dass für die in Betracht ge-

zogenen Temperaturen und beobachteten Drucke p' angegeben wurden:

1. die Volumina v,
2. die berechneten Drucke p,
3. die Verhältnisse $\frac{p}{p'} = \frac{\text{berechneter Druck}}{\text{beobachteter Druck}}$.

Tabelle 5.

Werte p für Äthylen ($b = 0{\cdot}00329$).

Temperatur t		Beobachtete Drucke p' in Atm.						
		36	38	40	42	44	46	48
0°	$v =$	0·01761	0·01567	0·01333				
	$p =$	*38·2*	*40·5*	*42·9*				
	$p:p' =$	1·061	1·066	1·072				
5°	$v =$		0·01708	0·01539	0·01364	0·01170		
	$p =$		*40·2*	*42·3*	*44·4*	*46·2*		
	$p:p' =$		1·057	1·057	1·057	1·050		
7·5°	$v =$		0·01772	0·01606	0·01449	0·01290	0·01109	
	$p =$		*40·0*	*42·1*	*44·2*	*46·1*	*47·9*	
	$p:p' =$		1·053	1·053	1·050	1·048	1·041	
10°	$v =$			0·01671	0·01517	0·01370	0·01222	0·01057
	$p =$			*42·0*	*44·1*	*46·2*	*47·9*	*49·5*
	$p:p' =$			1·050	1·048	1·050	1·042	1·031
20°	$v =$				0·01743		0·01487	
	$p =$				*43·7*		*47·7*	
	$p:p' =$				1·040		1·037	
40°	$v =$							0·01729
	$p =$							*49·1*
	$p:p' =$							1·023

Überblicken wir diese Tabelle, so finden wir genau dieselben Verhältnisse, wie wir sie bereits in der entsprechenden Tabelle (3) für Kohlensäure festgestellt haben: Die berechneten Drucke p sind etwas grösser als die beobachteten Drucke p'; mit wachsender Temperatur wird das Verhältnis $\frac{p}{p'}$ stetig kleiner und nähert sich mehr und mehr dem Werte 1; für gleiche Temperaturen weichen diese Verhältniszahlen nur wenig von einem gewissen Mittel ab, es ist im Mittel für:

0°	5°	7·5°	10°	20°	40°
1·066	1·055	1·049	1·044	1·038	1·023

Die Zusammenfassung aller Rechnungsresultate lautet ganz konform derjenigen für Kohlensäure:

Die Zustandsgleichung (19) für gasförmiges Äthylen kann als genau gültig betrachtet werden für den Fall, dass $v > 1{\cdot}9\,b = 0{\cdot}0062$ und $p \geq p_k = 50$ Atm. ist. Für Drucke $p < p_k$ schmiegen sich die durch Gleichung (19) repräsentierten Isothermen den gleichartigen Kur-

ven, welche den Amagatschen Versuchszahlen entsprechen, um so genauer an, je höher die Temperaturen sind.

Ein weiteres hierhergehörendes Beispiel liefert uns das Verhalten des Stickoxyduls.

Dieses Gas hat Janssen mit dem Andrewsschen Apparat untersucht und dabei in besonders sorgfältiger Weise die Daten des kritischen Punktes bestimmt; es ist nach Janssen:

$$t_k = 36{\cdot}4^0, \qquad p_k = 73{\cdot}07 \text{ Atm.}$$

Nehmen wir die bereits früher für Stickoxydul berechnete Konstante (Tabelle 1): $\alpha = 0{\cdot}00044$

hinzu, so können wir mit Hilfe der Gleichungen (11) bis (14) R, a, b und v_k berechnen. Man erhält:

$$R = 0{\cdot}003682, \quad a = 0{\cdot}00749, \quad b = 0{\cdot}00238, \quad v_k = 0{\cdot}00628,$$

und daher als Zustandsgleichung für Stickoxydul:

$$p = \frac{0{\cdot}003682\, T}{v - 0{\cdot}00238} - \frac{0{\cdot}00749}{(v - 0{\cdot}00044)^2} \tag{20}$$

eine Relation, welche von der Zustandsgleichung der Kohlensäure nur wenig verschieden ist.

Die im van der Waalsschen Werke: „Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“, angegebenen Janssenschen Versuchszahlen wurden zu Rechnungen gleicher Art, wie die oben durchgeführten, benutzt. Man erhält zunächst für den Fall:

$$t > t_k = 36{\cdot}4^0, \qquad p \geqq p_k = 73{\cdot}07 \text{ Atm.}$$

die folgenden Ergebnisse.

Temperatur 38·4°.

$p =$	73·49	75·13	76·12
$v =$	0·007 85	0·007 11	0·006 47
$b =$	*0·002 39*	*0·002 40*	*0·002 40*

Temperatur 43·8°.

$p =$	73·15	80·80	84·37	90·03
$v =$	0·009 10	0·006 84	0·005 55	0·004 02
$b =$	*0·002 36*	*0·002 42*	*0·002 41*	*0·002 29*

Solange $v > 1{\cdot}9\, b = 0{\cdot}0045$ ist, stimmen die Zahlen b fast genau mit dem oben berechneten Werte überein:

$$b = 0{\cdot}00238.$$

Sodann ergibt Gleichung (20) für den Fall:

$$p < p_k$$

die folgenden Drucke p gegenüber den von Janssen beobachteten Drucken p'.

Temperatur 25·15°.

p' =	51·50	57·85	59·44
v =	0·013 83	0·010 56	0·007 44
p =	*54·11*	*61·06*	*64·10*
$p:p'$ =	1·051	1·055	1·078

Temperatur 32·2°.

p' =	45·11	47·85	51·29	55·70	57·4
v =	0·018 62	0·017 16	0·015 39	0·013 24	0·012 41
p =	*46·53*	*49·32*	*52·86*	*57·74*	*59·76*
$p:p'$ =	1·032	1·031	1·030	1·037	1·042

	Temperatur 38·4°.		Temperatur 43·8°.
p' =	55·34	70·86	65·19
v =	0·014 49	0·008 69	0·011 54
p =	*56·77*	*71·71*	*66·54*
$p:p'$ =	1·026	1·012	1·021

Auch hier finden wir wieder Gleichartigkeit in jeder Beziehung mit den frühern Resultaten (Tabellen 3 und 5).

Wir verlassen nun die erste durch die angeführten drei Beispiele charakterisierte Gruppe von Gasen, für welche also innerhalb eines ganz bestimmten Temperatur- und Volumenintervalls b als konstant angesehen werden kann, und gehen zur Betrachtung der bereits erwähnten zweiten Gruppe von Gasen über, für welche der Wert b mit wachsendem Druck langsam abnimmt. Zu dieser Gruppe scheinen hauptsächlich die früher sogenannten permanenten Gase zu gehören, deren Kondensation infolge ihrer ungemein niedrigen kritischen Temperatur lange Zeit hindurch nicht gelingen wollte.

Es liegen auch hier ausführliche Versuchsreihen von Amagat vor; wir wählen als Beispiele: Stickstoff, Sauerstoff und Luft.

Für Stickstoff ist nach von Wroblewski die kritische Temperatur $t_k = -145{\cdot}2^0$, der kritische Druck $p_k = 33{\cdot}3$ Atm.

Wir nahmen für unsere Rechnungen an:

$$T_k = 273 - 145 = 128, \qquad p_k = 33 \text{ Atm.},$$

und fanden mit Benutzung der bereits früher für Stickstoff bestimmten Konstanten (Tabelle 1):

$$\alpha = 0{\cdot}00068,$$

mittels der Gleichungen (11) bis (14) die Werte:

$$R = 0{\cdot}003664, \quad a = 0{\cdot}00281, \quad b = 0{\cdot}00246, \quad v_k = 0{\cdot}00602.$$

Der Wert $b = 0{\cdot}00246$ hat indessen hier einen etwas beschränktern Gültigkeitsbereich; dieser Wert trifft nur zu, wenn der Druck p nicht allzusehr verschieden vom kritischen Druck p_k ist. Wir schreiben deshalb die Zustandsgleichung für Stickstoff zunächst wie folgt:

$$p = \frac{0{\cdot}003\,664\,T}{v - b} - \frac{0{\cdot}002\,81}{(v - 0{\cdot}000\,68)^2}$$

und suchen an der Hand der bezüglichen Amagatschen Beobachtungszahlen festzustellen, nach welchem Gesetze sich die Grösse b ändert.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der angedeuteten Rechnungen für eine Reihe von Temperaturen und Drucken zusammengestellt.

Tabelle 6.

Werte b für Stickstoff.

Temperatur t		Druck p in Atm.					
		33	100	150	200	300	400
−145°	$v =$	0·00602[1]					
	$b =$	*0·00246*					
0°	$v =$		0·00991	0·00672	0·00520	0·00379	0·00314
	$b =$		*0·00239*	*0·00231*	*0·00224*	*0·00209*	*0·00198*
16·03°	$v =$		0·01062	0·00721	0·00557	0·00404	0·00332
	$b =$		*0·00237*	*0·00231*	*0·00224*	*0·00211*	*0·00200*
99·5°	$v =$			0·00967	0·00745	0·00530	0·00426
	$b =$			*0·00229*	*0·00223*	*0·00214*	*0·00205*
199·5°	$v =$			0·01241	0·00953	0·00672	0·00533
	$b =$			*0·00225*	*0·00219*	*0·00213*	*0·00206*

Bei Durchsicht der einzelnen Kolumnen findet man sofort, dass, mindestens bis zu Drucken von 300 Atm., die Zahlen b für gleiche Drucke nahezu **konstant** sind, dass also in der Tat die Grösse b nur vom Drucke allein abhängig ist. Als typische Zahlen b können gelten für:

33	100	150	200	300	400 Atm.
0·002 46	0·002 37	0·002 305	0·00 224	0·002 11	0·001 98

so dass man setzen kann:

$$b = 0{\cdot}002\,50 - 0{\cdot}000\,0013\,p,$$

also ein sehr einfaches Gesetz der Abhängigkeit der Zahl b vom Drucke.

Man erhält auf diese Art eine genaue Zustandsgleichung für Stickstoff, gültig bis zu Drucken von mehr als 300 Atm. und bis zu Temperaturen von 200°:

$$p = \frac{0{\cdot}003\,664\,T}{v - 0{\cdot}002\,50 + 0{\cdot}000\,0013\,p} - \frac{0{\cdot}002\,81}{(v - 0{\cdot}000\,68)^2}. \tag{21}$$

Im Nenner des Ausdruckes rechts erscheint allerdings der Druck p, so dass eigentlich die Berechnung von p auf die Auflösung einer quadratischen Gleichung führen würde. Da jedoch das Glied 0·000 0013 p

[1]) Berechnetes kritisches Volumen.

klein ist und schätzungsweise vorausbestimmt werden kann, so lässt sich mit der Gleichung fast in derselben einfachen Weise rechnen, wie mit der van der Waalsschen Gleichung.

Wahrscheinlich behält die Zustandsgleichung auch Gültigkeit unter 0° für einen Bereich analog dem für Kohlensäure usw. festgestellten; die kleinsten Volumina, bis zu welchen die Gleichung anwendbar ist, scheinen hier noch unterhalb des früher angenommenen Grenzwertes $1{\cdot}9\,b$ zu liegen.

Für Sauerstoff ist:

	nach *v. Wroblewski*	nach *Olszewski*
$t_k =$	$-118°$	$-118{\cdot}8°$
$p_k =$	50	50·8

Bei den Rechnungen, welche wir hier im Auge haben, gelangen wir zu sehr befriedigenden Resultaten, indem wir setzen:

$$t_k = -117°, \qquad p_k = 50{\cdot}8 \text{ Atm.},$$

also Werte, welche von den experimentell bestimmten kaum verschieden sind. Nehmen wir noch die bereits früher berechnete Konstante für Sauerstoff (Tabelle 1):

$$\alpha = 0{\cdot}000\,60$$

hinzu, so finden wir leicht mittels der Gleichungen (11) bis (14) die Werte:

$$R = 0{\cdot}0036\,66, \quad a = 0{\cdot}002\,72, \quad b = 0{\cdot}002\,01, \quad v_k = 0{\cdot}004\,82.$$

Der Wert $b = 0{\cdot}002\,01$ ist auch hier als Spezialwert zu betrachten und gilt nur unter der Voraussetzung, dass der Druck p gleich oder nahezu gleich dem kritischen Drucke p_k ist. Schreiben wir wieder die Zustandsgleichung zunächst wie folgt:

$$p = \frac{0{\cdot}003\,666\,T}{v - b} - \frac{0{\cdot}002\,72}{(v - 0{\cdot}000\,60)^2}$$

und berechnen wie oben für Stickstoff mit Benutzung der Amagatschen Versuchsreihen die Werte b, so gelangen wir zu der folgenden Tabelle 7.

Auch hier sind wieder für gleiche Drucke die Zahlen b nahezu konstant. Als Durchschnittszahlen b können gelten für:

$p =$	50·8	100	150	200	300	400 Atm.
	0·002 01	0·001 95	0·001 915	0·001 87	0·001 78	0·001 69

so dass man annähernd setzen kann:

$$b = 0{\cdot}002\,05 - 0{\cdot}000\,0009\,p.$$

Man gelangt auf diese Art zu der folgenden Zustandsgleichung für Sauerstoff, welche bis zu Drucken von nahezu 400 Atm. und bis zu Temperaturen von 200° Gültigkeit behält:

Tabelle 7.

Werte b für Sauerstoff.

Temperatur t		Drucke p in Atm.					
		50·8	100	150	200	300	400
$-117°$	$v =$	0·00482[1]					
	$b =$	*0·00201*					
0°	$v =$		0·009265	0·00609	0·00457	0·00321	0·00263
	$b =$		*0·00192*	*0·00192*	*0·00190*	*0·00178*	*0·00169*
15·65°	$v =$		0·01005	0·00661	0·00497	0·00347	0·00281
	$b =$		*0·00194*	*0·00191*	*0·00188*	*0·00179*	*0·00171*
99·5°	$v =$		0·01375	0·00921	0·00700	0·00484	0·00383
	$b =$		*0·00195*	*0·00190*	*0·00187*	*0·00181*	*0·00176*
199·5°	$v =$			0·01200	0·00910	0·00628	0·00490
	$b =$			*0·00186*	*0·00181*	*0·00177*	*0·00174*

$$p = \frac{0{\cdot}003\,666\,T}{v - 0{\cdot}002\,05 + 0{\cdot}000\,0009\,p} - \frac{0{\cdot}002\,72}{(v - 0{\cdot}00060)^2}. \qquad (22)$$

Die kleinsten Volumina, bis zu welchen die Gleichung anwendbar ist, scheinen auch hier unterhalb des oben angenommenen Grenzwerts $1{\cdot}9\,b$ zu liegen.

Nachdem sich die Beziehung:

$$p = \frac{RT}{v - b_0 + b_1 p} - \frac{a}{(v - \alpha)^2},$$

worin b_0 und b_1 Konstante bedeuten, als Zustandsgleichung für Stickstoff und Sauerstoff gut bewährt hat, darf man wohl erwarten, dass sich diese Relation auch als Zustandsgleichung für atmosphärische Luft, welche (in Gewichtsprozenten) 76·9 % Stickstoff und 23·1 % Sauerstoff enthält, verwenden lässt.

Wir berechneten als Konstanten der Zustandsgleichung:

für Stickstoff	$a = 0{\cdot}002\,81$	$\alpha = 0{\cdot}000\,68$	$R = 0{\cdot}003\,664$
für Sauerstoff	$a = 0{\cdot}002\,72$	$\alpha = 0{\cdot}000\,60$	$R = 0{\cdot}003\,666$

Man gelangt nun in der Tat für Luft zu Ergebnissen, welche den bisherigen in jeder Beziehung entsprechen, wenn man setzt:

$$a = 0{\cdot}00279, \quad \alpha = 0{\cdot}00065, \quad R = 0{\cdot}003665.$$

Es sind diese Zahlen Zwischenwerte zwischen den entsprechenden Konstanten für Stickstoff und Sauerstoff.

Berechnet man wieder mittels der Gleichung:

$$p = \frac{0{\cdot}003\,665\,T}{v - b} - \frac{0{\cdot}002\,79}{(v - 0{\cdot}000\,65)^2}$$

[1] Berechnetes kritisches Volumen.

unter Zugrundelegung der Amagatschen Versuchsreihen für Luft die Zahlen b, so resultiert die folgende Tabelle.

Tabelle 8.

Werte b für Luft.

Temperatur t		Drucke p in Atm.					
		37	100	150	200	300	400
$-138°$	$v =$	0·00566[1]					
	$b =$	*0·00232*					
$0°$	$v =$		0·00973	0·00656	0·00505	0·00366	0·00304
	$b =$		*0·00225*	*0·00221*	*0·00214*	*0·00201*	*0·00191*
$15·7°$	$v =$		0·01046	0·00705	0·00543	0·00391	0·00321
	$b =$		*0·00226*	*0·00220*	*0·00214*	*0·00203*	*0·00193*
$99·4°$	$v =$		0·01403	0·00954	0·00734	0·00520	0·00416
	$b =$		*0·00222*	*0·00218*	*0·00213*	*0·00206*	*0·00198*
$200·4°$	$v =$			0·01229	0·00943	0·00662	0·00524
	$b =$			*0·00212*	*0·00209*	*0·00203*	*0·00198*

Für gleiche Drucke sind die Zahlen b wieder nahezu konstant; sehr annähernd kann gesetzt werden:

$$b = 0{\cdot}00236 - 0{\cdot}0000011\,p, \tag{23}$$

so dass man zu folgender Zustandsgleichung für Luft gelangt:

$$p = \frac{0{\cdot}003665\,T}{v - 0{\cdot}00236 + 0{\cdot}0000011\,p} - \frac{0{\cdot}00279}{(v - 0{\cdot}00065)^2}. \tag{24}$$

Wir wollen nun noch die kritischen Daten für Luft zu berechnen suchen. Da sämtliche Konstanten der Zustandsgleichung für Luft Zwischenwerte sind zwischen den entsprechenden Konstanten für Stickstoff und Sauerstoff, so wird auch der kritische Druck der Luft ein Zwischenwert sein zwischen den kritischen Drucken von Stickstoff (33 Atm.) und Sauerstoff (51 Atm.), und zwar dürfte wegen des überwiegenden Stickstoffgehalts der kritische Druck näher bei 33 Atm. liegen.

Nun erhält man aus Gleichung (23) für irgend einen Druck des Intervalls von $p = 33$ bis $p = 40$ Atm. den Wert:

$$b = 0{\cdot}00232.$$

Mit Hilfe dieses Wertes und der oben für a, α und R angegebenen berechnen wir nun leicht nach den Gleichungen (8) bis (10) die kritischen Daten der Luft:

$T_k = 135°$, also $t_k = -138°$, $p_k = 37{\cdot}0$ Atm., $v_k = 0{\cdot}00566$.

Nach v. Wroblewski sind die kritischen Daten der Luft:

[1]) Berechnetes kritisches Volumen.

$$t_k = -140^0, \qquad p_k = 37.8 \text{ Atm.},$$

Zahlen, mit welchen die berechneten befriedigend übereinstimmen.

Die sämtlichen Rechnungsresultate lassen sich in folgender Weise zusammenfassen.

Schreibt man die verallgemeinerte Zustandsgleichung der Gase in der Form:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v - \alpha)^2},$$

worin bedeutet: $b = b_0 - b_1 p$,

so lassen sich die Konstanten R, a, α, b_0 und b_1 für eine Reihe von Gasen nach der van der Waalsschen Theorie so bestimmen, dass

1. die Gleichung innerhalb ausgedehnter Temperatur- und Volumenintervalle die Drucke p befriedigend wiedergibt, und dass

2. die Auflösung der drei Gleichungen:

$$p = \frac{RT}{v - b_0 + b_1 p} - \frac{a}{(v - \alpha)^2}, \quad \frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$$

nach den Unbekannten T, p, v die kritischen Daten T_k, p_k, v_k in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ermittlungen ergibt. Bei der Ausführung der hier erforderlichen Rechnungsoperationen kann man für den Fall, dass b_1 nicht gleich Null ist, in die erste der drei Gleichungen an Stelle von $b_0 - b_1 p$ einen näherungsweise für den kritischen Druck zutreffenden, konstant gedachten Wert b einführen.

Schliesslich sollen die Konstanten der Zustandsgleichungen der verschiedenen Gase nebst den zugehörigen kritischen Daten in einer Tabelle zusammengestellt werden.

Tabelle 9.

Zusammenstellung der Resultate.

Substanz	Konstanten der Zustandsgleichung					Kritische Daten		
	R	a	α	b_0	b_1	t_k	p_k	v_k
Kohlensäure	0·003681	0·00734	0·00044	0·00238	0·0000000	31°	72	0·00626
Äthylen	0·003684	0·00917	0·00068	0·00329	0·0000000	10°	50	0·00850
Stickoxydul	0·003682	0·00749	0·00044	0·00238	0·0000000	36·4°	73·1	0·00628
Stickstoff	0·003664	0·00281	0·00068	0·00250	0·0000013	−145°	33	0·00602
Sauerstoff	0·003666	0·00272	0·00060	0·00205	0·0000009	−117°	50·8	0·00482
Luft	0·003665	0·00279	0·00065	0·00236	0·0000011	−138°	37	0·00566

Mainz, im Oktober 1903.

Versuche über Radioaktivität und die Entstehung von Helium aus Radium.

Von

Sir William Ramsay und **Frederick Soddy**[1]).

1. Versuche über die Radioaktivität der inerten Gase der Atmosphäre.

In den letzten Jahren sind von Elster und Geitel, Wilson, Strutt, Rutherford, Cooke, Allen und andern Forschern viele Untersuchungen über die freiwillige Ionisation der Gase der Atmosphäre und die von ihnen zu erhaltende erregte Radioaktivität ausgeführt worden. Es war nun von Interesse nachzuforschen, ob die reaktionsunfähigen einatomigen Gase der Atmosphäre sich in dieser Beziehung gleichartig verhalten. Zu diesem Zwecke wurde ein kleines Elektroskop verwendet, das in einem Glasrohr von ungefähr 20 ccm Inhalt eingeschlossen und im Innern mit Zinnfolie ausgekleidet war. Der Apparat behielt, wenn er evakuiert war, eine ihm erteilte Ladung 36 Stunden lang ohne jede Abnahme. Zutritt von Luft bewirkte eine langsame Entladung. In analogen Versuchen mit Neon, Argon, Krypton und Xenon (das letztere mit Sauerstoff gemischt) war die Geschwindigkeit der Entladung der Dichte und dem Druck des Gases proportional. Diese Tatsache beweist, dass die Gase keine besondere eigene Leitfähigkeit besitzen, und stimmt mit der schon von den genannten Forschern ausgesprochenen Erklärung überein, dass das Entladungsvermögen der Luft durch äussere Radioaktivität bedingt wird.

In gleicher Weise wurden Versuche mit den Rückständen ausgeführt, die bei fast vollständiger Verdampfung flüssiger Luft erhalten wurden, und zwar mit demselben Resultat; es wird also keine Zunahme in dem Entladungsvermögen durch die Konzentrierung eines möglicherweise radioaktiven Bestandteiles der Atmosphäre hervorgebracht.

---

[1]) Der Royal Society überreicht am 28. Juli 1903. Übersetzt von A. Mittasch.

2. Versuche über die Natur der radioaktiven Emanation von Radium.

Das Wort Emanation, das ursprünglich von Boyle gebraucht worden ist („substantielle Emanationen von den Himmelskörpern") wurde durch Rutherford von neuem aufgegriffen, um gewisse Stoffe von gasförmiger Beschaffenheit zu bezeichnen, die beständig von andern Substanzen erzeugt werden. Auch von Russell wurde der Ausdruck („Emanation von Hydroperoxyd") in gleichem Sinne gebraucht. Durch die adjektivische Beifügung „radioaktiv" wird die von Rutherford beobachtete Erscheinung von der Russellschen unterschieden. In diesem Abschnitt haben wir es mit der Emanation des Radiums oder dem von diesem erhaltenen radioaktiven Gase zu tun.

Rutherford und Soddy untersuchten die chemische Natur der Thoriumemanation[1]) und der Radiumemanation[2]), und sie kamen zu der Schlussfolgerung, dass diese Emanationen inerte Gase sind, welche der Einwirkung chemischer Reagenzien in einer Weise widerstehen, wie dies bisher nur an den Gliedern der Argon-Familie beobachtet worden ist. Zu dieser Einsicht gelangte man, da die Emanationen von Thorium und Radium ohne Veränderung über Platin und Palladiumschwarz, Bleichromat, Zinkstaub und Magnesiumpulver, alles in Rotglut, geleitet werden konnten.

Wir haben seither gefunden, dass die Radiumemanation längere Zeit hindurch der Funkenentladung mit Sauerstoff über Alkali und ebenso der Einwirkung einer erhitzten Mischung von Magnesiumpulver und Kalk stundenlang widersteht. Das Entladungsvermögen wurde nach dieser Behandlung unverändert gefunden; und zumal da eine beträchtliche Menge Radium angewandt worden war, war es möglich, die Eigenlumineszenz des Gases als ein optisches Demonstrationsmittel für seine Beständigkeit anzuwenden.

In einem Versuch, bei welchem die mit Sauerstoff gemischte Emanation mehrere Stunden lang über Alkali der Funkenentladung unterworfen worden war, fanden wir, dass ein geringer Bruchteil der Gesamtmischung ein Elektroskop fast augenblicklich entlud. Von dem Hauptteil wurde der Sauerstoff mittels entzündeten Phosphors entfernt, wobei kein sichtbarer Rückstand hinterblieb. Als jetzt jedoch ein anderes Gas eingeführt, so dass es mit dem Ende der Röhre in Berührung kam, und dann wieder ausgepumpt wurde, beobachteten wir die Emanation in unverändertem Betrage von neuem. Hieraus geht

[1]) Phil. Mag. 1902, 580. [2]) Phil. Mag. 1903, 457.

hervor, dass in Sauerstoff brennender Phosphor und Funkenentladung mit Sauerstoff keine Einwirkung auf das Gas haben, soweit dies durch die radioaktiven Eigenschaften beobachtet werden kann.

Die Versuche mit Magnesiumkalk waren quantitativer. Das Verfahren, das Gas vor und nach der Behandlung zu untersuchen, bestand darin, dass $^1/_{2000}$ der ganzen Mischung mit Luft herausgenommen und nach Einführung dieser Menge in den Behälter eines Elektroskops die Entladungsgeschwindigkeit gemessen wurde. Das Rohr mit dem Magnesiumkalkgemisch befand sich in heller Glut, als die Mischung von Emanation und Luft hinzugelassen wurde, und wurde drei Stunden lang in Rotglut erhalten. Das Gas wurde dann mit ein wenig Wasserstoff ausgewaschen, mit Luft verdünnt und wie zuvor untersucht. Die Entladungsfähigkeit des Gases war bei dieser Behandlung völlig unverändert geblieben.

Die Emanation kann wie ein Gas behandelt werden; sie lässt sich mit Hilfe einer Töplerschen Luftpumpe ausdehnen; sie lässt sich in einem von flüssiger Luft umgebenen U-Rohre kondensieren; und wenn sie kondensiert ist, kann man sie mit einem andern Gase waschen, welches völlig mittels der Pumpe entfernt werden kann und dann keine Lumineszenz und praktisch keine Entladungsfähigkeit besitzt. Das Vorrücken der Emanation von Ort zu Ort durch Glasröhren lässt sich mit dem Auge im verdunkelten Raume verfolgen. Beim Öffnen eines Hahnes zwischen dem Rohre mit der Emanation und der Pumpe kann man das langsame Fliessen durch ein Kapillarrohr und das rasche Durchströmen durch ein weiteres Rohr beobachten, ebenso die Verzögerung durch den Phosphorpentoxydstopfen und die plötzliche Diffusion in das Reservoir der Pumpe. Wurde die Emanation komprimiert, so nahm die Lumineszenz zu, und bei Austreibung des kleinen Tropfens durch die Kapillare war die Lumineszenz besonders stark. Auch die Eigentümlichkeiten der an den Glaswänden durch die Emanation hinterlassenen erregten Aktivität konnten gut beobachtet werden. Wenn die Emanation eine kurze Zeit mit dem Glase in Berührung gelassen worden war, so blieb die erregte Aktivität nur kurze Zeit bestehen; bei langer Berührungszeit verschwand sie langsamer.

Die Emanation bewirkt in gleicher Weise chemische Umsetzungen wie die Radiumsalze selbst. Wird die von 50 mg in Wasser aufgelöstem Radiumbromid ausgehende Emanation durch Auspumpen entfernt und mit Sauerstoff in einem kleinen Glasrohre über Quecksilber aufgespeichert, so wird das Glas in einer einzigen Nacht deutlich violett; ist Feuchtigkeit zugegen, so bedeckt sich das Quecksilber mit

einer Schicht roten Oxydes; in der Trockenheit bleibt es unverändert. Eine Mischung der Emanation mit Sauerstoff erzeugt Kohlendioxyd, wenn sie durch einen angefetteten Glashahn passiert.

3. Anwesenheit von Helium in den von Radiumbromid entwickelten Gasen.

Das von 20 mg reinem Radiumbromid — das, wie uns mitgeteilt wurde, in drei Monaten hergestellt worden war — bei dessen Lösung in Wasser entwickelte und hauptsächlich aus Wasserstoff und Sauerstoff[1]) bestehende Gas wurde auf Helium untersucht, indem der Wasserstoff und der Sauerstoff durch Berührung mit einer rotglühenden und teilweise oxydierten Kupferspirale entfernt wurden und der entstehende Wasserdampf durch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd aufgenommen wurde. Das Gas wurde in ein kleines Vakuumrohr geleitet, das alsbald das Spektrum von Kohlendioxyd zeigte. Das Vakuumrohr stand in Verbindung mit einem kleinen U-Rohre, und dieses wurde darauf mit flüssiger Luft gekühlt. Hierdurch wurde die Helligkeit des CO_2-Spektrums stark herabgesetzt, und die D_3-Linie des Heliums trat auf. Diese Linie wurde identifiziert, indem wir das Spektrum von Helium durch ein Vergleichsprisma in das Spektroskop fallen liessen, wobei eine Koinzidenz mindestens innerhalb 0·5 Ångströmeinheiten auftrat.

Das Experiment wurde mit einem Apparat aus Glas, das noch nicht benutzt worden war, und mit 30 mg Radiumbromid sorgfältig wiederholt; die Substanz war wahrscheinlich vier oder fünf Monate alt und wurde uns freundlichst von Prof. Rutherford überlassen. Die entwickelten Gase wurden auf dem Wege zum Vakuumrohre durch ein gekühltes U-Rohr geleitet, das das Kohlendioxyd und die Emanation vollständig zurückhielt. Wir erhielten auf diese Weise deutlich das Heliumspektrum, und zwar waren praktisch alle Linien zu sehen, einschliesslich der von 6677, 5876, 5016, 4932, 4713 und 4472. Ausserdem waren noch drei Linien von benachbarten Wellenlängen vorhanden, 6180, 5695, 5455, die noch nicht identifiziert werden konnten.

Bei zwei andern Gelegenheiten wurden die von den Radiumbromidlösungen erhaltenen Gase gemischt, nachdem sich in jedem Falle innerhalb vier Tagen ungefähr 2·5 ccm angesammelt hatten, und in ähnlicher Weise untersucht. Die D_3-Linie von Helium konnte nicht entdeckt werden. Es ist jedenfalls erwünscht, die Zusammensetzung der von der Radiumsalzlösung beständig entwickelten Gasmischung festzustellen;

[1]) Vergl. Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. 1903, 347.

denn es war wahrscheinlich, dass der grosse Überschuss des Wasserstoffs über die zur Wasserbildung erforderliche relative Menge, wie er von Bodländer[1]) beobachtet worden ist, auf der grössern Löslichkeit des Sauerstoffs beruhte. Bei unsern Analysen wurden die Gase abgepumpt; die erste ergab 28·5, die zweite 29·2% Sauerstoff. Der geringe Überschuss des Wasserstoffs ist zweifellos durch die schon erwähnte Einwirkung des Sauerstoffs auf das Fett der Glashähne bedingt. Die Geschwindigkeit der Erzeugung dieser Gase betrug ungefähr 0·5 ccm pro Tag für 50 mg Radiumbromid, ein Betrag, der über zweimal so gross ist wie der von Bodländer gefundene.

4. Erzeugung von Helium durch die Radiumemanation.

Der maximale Betrag der Emanation, der von 50 mg Radiumbromid erhalten wurde, wurde mittels eines Sauerstoffstromes in ein durch flüssige Luft gekühltes U-Rohr geleitet und dieses dann mit der Pumpe evakuiert. Es wurde sodann mit ein wenig frischem Sauerstoff ausgewaschen und wieder evakuiert. Das an das U-Rohr angeschmolzene Vakuumrohr zeigte nach Entfernung der flüssigen Luft keine Spur von Helium. Das Spektrum war anscheinend das eines unbekannten Elements — wahrscheinlich das der Emanation —, doch wurde es nicht genau ermittelt; wir hoffen, hierüber in Kürze weitere Mitteilungen machen zu können. Nachdem das Rohr vom 17. bis zum 21. c. gestanden hatte, trat das Heliumspektrum auf, und die charakteristischen Linien wurden in ihrer Stellung als identisch mit denen eines Heliumrohres erkannt, das gleichzeitig sein Spektrum in das Gesichtsfeld warf. Am 22. wurden die gelbe, die grüne, die zwei blauen und die violette Linie beobachtet, und ausserdem waren die drei neuen Linien zugegen, die wir schon bei dem vom Radium erhaltenen Helium gesehen hatten. Ein Kontrollversuch ergab dasselbe Resultat.

Dem „Research Fund“ der Chemical Society sind wir für einen Teil des bei dieser Untersuchung angewandten Radiums zu Dank verpflichtet.

---

[1]) Loc. cit.

Die Konzentrationsangabe von Lösungen.

Von
H. J. Hamburger.

Im ersten Bande meines Werkes: „Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften", habe ich auf die in der Konzentrationsangabe von Lösungen herrschende Zweideutigkeit hingewiesen (Seite 13) und einen Vorschlag gemacht, letzterer entgegenzukommen.

Am meisten vielleicht wird die Unhaltbarkeit des Zustandes in Physiologie und Pathologie empfunden, aber auch für die physikalische Chemie als solche scheint mir eine Richtigstellung sehr erwünscht. Der Physiologe spricht z. B. von der molekularen Konzentration des Urins und wünscht damit auszusagen, wieviel Moleküle + Ionen in einem Liter der Flüssigkeit vorhanden sind. Spricht er aber von der molekularen Konzentration einer *NaCl*-Lösung, so wird er gewöhnlich nicht darunter verstehen, wieviel Moleküle + Ionen in einem Liter zugegen sind, sondern einfach wieviel Moleküle *NaCl* dann gelöst wurden. Ich brauche kaum hervorzuheben, dass nach der ersten Bezeichnung die Konzentration durch eine grössere Zahl ausgedrückt wird als nach der zweiten.

Ich habe mir damals die Frage vorgelegt, für welchen Begriff man den Ausdruck „molekulare Konzentration" beibehalten soll. Es schien mir angewiesen, mit „molekulare Konzentration" diejenige Konzentration zu bezeichnen, die angibt, wieviel g-Moleküle der Substanz in ein Liter Wasser[1]) aufgelöst worden sind, ohne also eine etwaige elektrolytische Dissoziation zu berücksichtigen. Es

---

[1]) Man beachte, dass es im allgemeinen nicht gleichgültig ist, ob man sagt, eine Lösung enthält *a* g-Moleküle, pro Liter der Lösung oder pro Liter Wasser. Die erstere ist konzentrierter. Jedoch, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, ist praktisch der Unterschied irrelevant. Darf dagegen das Volumen des gelösten Stoffes nicht vernachlässigt werden, so soll man bei der Konzentrationsangabe erwähnen, um welche Konzentrationsberechnung es sich handelt. Leider wird das auch von physikalisch-chemischer Seite oft versäumt. Über die Umrechnung von der einen Konzentration in die andere vergl.: Osmotischer Druck und Ionenlehre, S. 14.

ist dies dieselbe Konzentration, für die **Ostwald** die Bezeichnung „molare Konzentration“ vorgeschlagen hat (ein **Mol** ist nach **Ostwald** der abgekürzte Ausdruck für ein g-Molekül einer Substanz).

Es erhebt sich nun die weitere Frage, wie man dann die Konzentration benennen darf, wobei die Spaltung in Ionen wohl berücksichtigt wird. Hierfür schien mir die Bezeichnung „**osmotische** Konzentration“ nicht ungeeignet, weil bei dieser Nomenklatur auf die in der Spaltung begründeten osmotischen Eigenschaften der Lösung die Aufmerksamkeit gelenkt wird.

Hat man also, um ein Beispiel zu nennen, aus der Gefrierpunktserniedrigung des Liebensteiner Stahlwassers berechnet, dass im Liter **0·10648** Moleküle + Ionen vorkommen, oder genauer gesagt: dass in einem Liter destillierten Wassers 0·10648 Moleküle + Ionen aufgelöst werden müssen, so darf man nach dem Obigen nicht mehr sagen: die molekulare oder molare Konzentration beträgt 0·10648. Auch wird man nicht, wie **Koeppe** tut, sagen dürfen: es kommen im Liter 0·10648 Mole vor, sondern es kommen darin 0·10648 **Moleküle** (oder Mole) + **Ionen** vor.

Bei dem vielfältigen Gebrauch dieses Begriffes: Moleküle + Ionen, schien es mir nachträglich zweckmässig, für denselben einen kürzern Ausdruck zu suchen, und schlage ich zu diesem Zweck den, wie ich glaube, rationellen Namen **Molion** vor.

Demnach kann man sagen: Das Liebensteiner Stahlwasser enthält 0·10648 Molionen, oder auch, die osmotische Konzentration ist 0·10648.

Groningen, Oktober 1903.

Referate.

100. Über den Wärmedurchgang durch Heizflächen von L. Austin (Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ingen. 46, 1902). Geht Wärme von einer Wand auf eine Flüssigkeit über oder umgekehrt, so bildet sich an der Grenzfläche ein Übergangswiderstand aus, d. h. es besteht dort ein Temperatursprung. Nach der Untersuchung des Verf. entsteht dieser wahrscheinlich dadurch, dass sich eine ruhende Flüssigkeitsschicht auf der Wand befindet, die nicht die gleiche Temperatur hat wie die übrige Flüssigkeit, sondern sich an der Wärmeleitung beteiligt. Die Versuchsanordnung bestand darin, dass die Wärme von einem mit Öl gefüllten Kessel durch eine 3 cm dicke Eisenwand auf Wasser überging; mit Thermoelementen wurde der Temperatursprung an der Grenze Eisen—Wasser gemessen. Der Übergangswiderstand nimmt stark ab, wenn das Wasser bis zum Sieden erhitzt wird, und sinkt noch weiter, wenn es gleichzeitig gerührt wird; er scheint sich einem Grenzwert zu nähern, doch wurde dieser bei der angewandten Rührvorrichtung nicht erreicht; von der durchgehenden Wärmemenge ist er ziemlich unabhängig. Der Übergangswiderstand beim Wärmefluss vom Wasser zum Eisen ist bei siedendem, gerührtem Wasser ebenso gross wie der entgegengesetzt gerichtete. Der Temperatursprung an der Grenzfläche Eisen—Öl ist weit grösser als der an der Grenze Eisen—Wasser. *H. Freundlich.*

---

101. Über das Bunsenflammenspektrum des Radiums von C. Runge und J. Precht (Drudes Ann. 10, 655. 1903). Eine blaue Linie von der Wellenlänge 482·6 $\mu\mu$ ist charakteristisch. *H. Freundlich.*

---

102. Über eigentümliche Strahlungserscheinungen von L. Grätz (Drudes Ann. 9, 1100. 1902). Von Russel (Proc. Roy. Soc. 64, 409) waren schon die Abbildungen, die durch Metalle und gewisse organische Stoffe in absoluter Dunkelheit auf der photographischen Platte erzeugt werden, mit der Entstehung kleiner Mengen H_2O_2 in Zusammenhang gebracht worden. Verf. zeigt zunächst, dass es sich nicht um den Dampf des H_2O_2 handeln kann, denn die Schwärzung tritt ebenfalls ein, wenn ein kräftiger Luftstrom zwischen dem H_2O_2 und der Platte geblasen wird, oder dünne Metallschichten dazwischen gelegt werden.

Verf. hat noch eine andere merkwürdige Eigenschaft dieser „Strahlung" beobachtet: legt man in absoluter Dunkelheit eine photographische Platte über ein H_2O_2 enthaltendes Gefäss derart, dass die Schichtseite dem H_2O_2 zugekehrt ist, und setzt auf die Glasseite ein Metallstück (Ebonit, Schwefel, Paraffin sind unwirksam), so erhält man beim Entwickeln eine Abbildung desselben, d. h. die Platte ist dort, wo das Metallstück auf der andern Seite gelegen hatte, nicht so stark geschwärzt wie an allen andern Stellen; umgekehrt tritt eine stärkere Schwärzung der Platte dort ein, wo auf der Glasseite gewisse Flüssigkeiten auf-

gestrichen worden sind; Ammoniaklösung ist besonders wirksam, dann Alkohol, Wasser, während Petroleum und Terpentin schwächer wie Wasser wirken. Es tritt immer eine ausgeprägte Randwirkung auf, indem das Bild nicht gleichmässig ist, sondern bei einem hellen ist der Rand heller als die Mitte, bei einem dunkeln umgekehrt.

Dass es sich hier um die Wirkung kleiner Temperaturunterschiede auf die „H_2O_2-Strahlung" handelt, erhellt daraus, dass ein mit etwas wärmerm Wasser gefülltes Gefäss auf die Glasseite gesetzt, ein helles Bild erzeugte, ein mit Eis gefülltes ein dunkles. Die „Strahlung" ist anscheinend sehr temperaturempfindlich (es liessen sich mit einem Thermoelement Temperaturunterschiede, die grösser als $^1/_{80}{}^0$ waren, nicht nachweisen), indem ihre Wirkung bei geringer Erhöhung der Temperatur stark verkleinert wird. *H. Freundlich.*

---

103. Über das Gleichgewicht im System Eisen—Kohlenstoff von G. Charpy und L. Grenet (Compt. rend. **134**, 103. 1902). Graphit und reines Eisen stellen bei tiefer Temperatur den stabilsten Gleichgewichtszustand im System Eisen—Kohlenstoff dar, während Eisenkarbid in einem metastabilen Zustand sich befindet. Die Geschwindigkeit der Graphitabscheidung wird durch Silizium stark katalytisch beschleunigt und nimmt mit sinkender Temperatur ab. *H. Freundlich.*

---

104. Über die Thermoelektrizität des Stahles und des Nickeleisens von G. Belloc (Compt. rend. **134**, 105. 1902). Verf. untersucht die Thermoketten Stahl—Platin und Nickeleisen—Platin bei verschiedenem Gehalte des Eisens an Kohlenstoff, bezw. an Nickel und in einem weiten Temperaturbereich. Beim Stahl haben die Kurven der E. K., auf die Temperatur bezogen, ein Minimum bei etwa 380°, dann ein Maximum, das mit steigendem Kohlenstoffgehalt nach der Seite der niedern Temperaturen sich verschiebt, und dann wieder ein Minimum, das etwa 120° höher liegt als das Maximum.

Die entsprechenden Kurven für Nickeleisen haben parabolische Gestalt; die Werte der E. K. und der Temperatur für die Scheitelpunkte sind bei verschiedenem Nickelgehalt ausserordentlich verschieden, und die grossen Veränderungen weisen auf die Existenz chemischer Verbindungen hin. *H. Freundlich.*

---

105. Über die Löslichkeit des Dikalziumphosphats von A. Rindell (Compt. rend. **134**, 112. 1902). Die Lösungsgeschwindigkeit des Dikalziumphosphats, $CaHPO_4 + 2H_2O$, ist sehr klein und hängt stark von der Grösse der Oberfläche ab Dass ein höherer Wert (1·313 Millimol im Liter) gefunden wurde, als ihn frühere Autoren (Schloesing, Compt. rend. **131**, 211) fanden, liegt daran, dass die endgültige Einstellung des Gleichgewichts abgewartet wurde.

H. Freundlich.

---

106. Über die kritischen Konstanten und die Polymerisierung einiger organischer Verbindungen von Ph. A. Guye und E. Mallet (Compt. rend. **134**, 168. 1902). Die Verfasser geben folgende Tabellen an, in denen T_c die kritische Temperatur in absoluter Zählung, p_c der kritische Druck in Atmosphären, a und

b die Konstanten der **van der Waalsschen** Gleichung bedeuten, wenn diese für g-Mole der betreffenden Stoffe und für R in ccm-Atmosphären angesetzt ist.

Stoff	T_c	p_c	$a.10^{-6}$	b
Anisol $C_6H_5OCH_3$	641·5	41·25	28·35	159·6
Phenetol $C_6H_5OC_2H_5$	647·0	33·80	35·20	196·4
m-Kresol $C_6H_4CH_3OH$	705·0	45·00	31·41	160·8
Anilin $C_6H_5NH_2$	698·8	52·40	26·51	136·9
Dimethylanilin $C_6H_5N(CH_3)_2$	687·7	35·60	37·78	198·2
Dimethyl-o-toluidin $C_6H_4CH_3N(CH_3)_2$	667·8	30·80	41·15	222·5
Azetonitril CH_3CN	543·2	47·70	17·59	116·9
Propionitril C_2H_5CN	558·7	41·30	21·49	138·8
Butyronitril C_3H_7CN	582·1	37·40	25·74	159·7
Capronitril $C_5H_{11}CN$	621·8	32·15	31·19	198·5
Benzonitril C_6H_5CN	699·2	41·60	33·42	172·5

Was die Anwendung dieser Zahlen zur Erkennung einer Polymerisation betrifft, so sei auf andere Mitteilungen (Compt. rend. **133**, 1287 und Arch. Sc. phys. nat. (4) **9**, 503) verwiesen. *H. Freundlich.*

---

107. Über Radioaktivität von H. **Becquerel** (Compt. rend. **134**, 208. 1902) von P. **Curie** (Compt. rend. **134**, 420. 1902) und Th. **Tommasina** (Compt. rend. **134**, 900. 1902). Von Interesse ist die Beobachtung H. **Becquerels**, dass die ablenkbaren Strahlen eines Radiumpräparats weissen Phosphor in roten verwandeln. P. **Curie** fand, dass flüssige Isolatoren unter dem Einfluss von Röntgen- und Radiumstrahlen schwach leitend werden. Diese Versuche wurden von Th. **Tommasina** bestätigt und dahin erweitert, dass verschiedene Flüssigkeiten die Radiumstrahlen verschieden stark absorbieren. *H. Freundlich.*

---

108. Über die Abhängigkeit der E. K. und des Temperaturkoeffizienten eines Daniellelements von der Konzentration der Zinksulfatlösung von J. **Chaudier** (Compt. rend. **134**, 277. 1902). Die Untersuchung wurde in einem Temperaturbereich von 5—20° mit dem Kompensationsverfahren bei gesättigter Kupfersulfatlösung ausgeführt. Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte.

c der Zinksulfatlösung in Prozenten	π in Volt bei 15°	$\frac{d\pi}{d\vartheta}$ in Volt
0	1·0590	— 0·0024
1/12	1.1138	— 0·00015
1/6	1·1151	— 0·00013
1/2	1·1368	+ 0·00005
1	1·1331	+ 0·00005
2	1·1263	+ 0·0003
4	1·1249	+ 0·0003
6	1·1208	+ 0·00016
10	1·1188	— 0·00003
30	1·1054	— 0·0002
60	1·1003	— 0·0002
gesättigt	1·0902	— 0·00026

Die Abnahme der E. K. mit sinkender Konzentration der $ZnSO_4$-Lösung würde dem Nernstschen Gesetze widersprechen und liesse sich nicht, wie der Verf. es will, aus einer Abhängigkeit des Lösungsdruckes von der Konzentration ohne weiteres erklären. *H. Freundlich.*

109. Über einige Eigenschaften des Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoffs von de Forcrand und Fonces-Diacon (Compt. rend. **134**, 171, 229, 281 und 1209. 1902). Die Verff. geben folgende Zusammenstellung der von ihnen gefundenen Daten für Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff (die beiden letztern wurden durch Einwirken von Wasser auf Selen-, bezw. Telluraluminium hergestellt).

	H_2S	H_2Se	H_2Te
Siedepunkt	— 61°	— 42°	0°
Schmelzpunkt	— 86°	— 64°	— 48°
Dichte beim Siedepunkt	0·86	2·12	2·57

Für die Löslichkeit (Volumina Gas in einem Volumen Wasser) ergaben sich folgende Werte.

bei	4°	9·65°	13·2°	22·5°
für H_2S	4·04	3·60	3·35	2·75
für H_2Se	3·77	3·43	3·31	2·70

Ferner wurde aus dem Temperaturkoeffizienten der Spannung des gesättigten H_2Se-Dampfes nach der Clapeyron-Clausiusschen Formel die molare Verdampfungswärme zu 4·74 Kal. bestimmt, eine Zahl, die der Troutonschen Regel gut gehorcht. Für H_2S ist die molare Verdampfungswärme 4·23 Kal.

H. Freundlich.

110. Über die mechanische Einwirkung der Gelatine auf Glas von L. Cailletet (Compt. rend. **134**, 400. 1902). Lässt man Gelatineschichten auf Glas eintrocknen, so haften dünne Glaslamellen an der Gelatine fest, so dass die Glasoberfläche nachher mit eisblumenähnlichen Figuren bedeckt ist. Untersucht man das Glas während des Eintrocknens der Gelatine mit polarisiertem Licht, so erweist es sich als doppelbrechend; es ist also starken mechanischen Wirkungen ausgesetzt.

H. Freundlich.

111. Über ein Kapillarelektrometer von P. Boley (Compt. rend. 134, 463. 1902). Der kapillare Quecksilberfaden endet frei in der Lösung des Elektrolyten; es wird so die Reibung vermindert und die Untersuchung strengflüssiger Amalgame ermöglicht (siehe auch L. Poincaré, Compt. rend. **134**, 527).

H. Freundlich.

112. Über die Ausdehnung des Stahls bei höherer Temperatur und die Untersuchung seiner Umwandlungstemperaturen mit Hilfe der dilatometrischen Methode von G. Charpy und L. Grenet (Compt. rend. **134**, 540 und 598. 1902). Die Untersuchung wurde in einem elektrische Widerstandsofen nach der Methode von Le Chatelier ausgeführt. Es ergab sich, dass bis 650° der Ausdehnungskoeffizient der Stahls fast unabhängig ist von seinem Kohlenstoffgehalt, was die Gleichheit des Ausdehnungskoeffizienten des Eisens und des Eisenkarbids wahrscheinlich macht; bei Nickelstahlen dagegen hängt die Ausdehnung sehr stark

vom Nickelgehalt ab. Hysteresiserscheinungen sind deutlich bemerkbar, vor allem, wenn Nickel und Mangan anwesend sind.

Bei etwa 700° tritt in gleicher Weise für Stahl verschiedenen Kohlenstoffgehalts eine Kontraktion ein, die sich über ein grösseres oder kleineres Temperaturintervall erstreckt; dies Intervall ist für einen Gehalt von 0·85% C am grössten. Die genannte Kontraktion entspricht einer starken Wärmeabsorption bei etwa 700°, die von Roberts-Austen beobachtet wurde, und die Ursache beider Erscheinungen dürfte die Auflösung des sog. Perlits (eines eutektischen Gemenges von Eisen und Eisenkarbid) sein. Über 700° tritt bei Stahl von höherm Kohlenstoffgehalt eine langsame Dilatation ein, bei solchen, die weniger als 0·65% C enthalten, wird ein Maximum der Ausdehnung zwischen 740 und 860° beobachtet, das um so höher liegt, je kleiner der Kohlenstoffgehalt ist. Dies deutet darauf hin, dass zwei Vorgänge nebeneinander hergehen, von denen der eine mit Dilatation, der andere mit Kontraktion verknüpft ist. Der erste Vorgang ist wahrscheinlich die Auflösung des Karbids in hypereutektischen Stahlen (solchen, die mehr Karbid enthalten als dem eutektischen Gemenge entspricht), der zweite die Auflösung des Eisens in hypoeutektischen Stahlen. *H. Freundlich.*

---

113. Studien über Diffusion von J. Thovert (Compt. rend. **134**, 594 und 826. 1902). Verf. untersucht die Diffusion mit Hilfe der etwas modifizierten Wienerschen Methode der gekrümmten Lichtstrahlen (Wied. Ann. **49**, 105); er findet bei Lösungen von Elektrolyten für Konzentrationen, die unter normal liegen, Diffusionskonstanten, die gut mit der Nernstschen Theorie übereinstimmen. Weiter beobachtete der Verf. den Fall einer abnormen Diffusion, wenn er z. B. HCl in einer Kochsalzlösung diffundieren liess; es trat dann eine Diffusion des $Na^{\cdot}$-Ions ein, die der Diffusionsrichtung des $H^{\cdot}$-Ions entgegengesetzt war. Solche Fälle abnormer Diffusion sind schon von Abegg (**11**, 257) und Tammann (**12**, 481) beobachtet worden und erklären sich meist ohne weiteres aus der Nernstschen Theorie. *H. Freundlich.*

---

114. Herstellung und Eigenschaften eines neuen Siliziumwasserstoffs von H. Moissan und S. Smiles (Compt. rend. **134**, 569. 1902). Durch Einwirken von Salzsäure auf Magnesiumsilizid und Abkühlen der Reaktionsprodukte auf die Temperatur der flüssigen Luft erhält man weisse Kristalle der Verbindung Si_2H_6, die bei $-138°$ zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen; letztere siedet bei $+58°$. Sie entflammt von selbst an der Luft, wobei sich Si absetzt, und erteilt dem Wasserstoff, dem sie in geringer Menge zugesetzt ist, die Eigenschaft der Entflammbarkeit. *H. Freundlich.*

---

115. Untersuchung der Milchsäuregärung mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit von Lesage und Dongier (Compt. rend. **134**, 612. 1902). Die Leitfähigkeit der Milch steigt der Menge der gebildeten Milchsäure entsprechend. *H. Freundlich.*

---

116. Über die Reduktion der Kohlenstoffoxyde und der Kohlenwasserstoffe der Äthylen- und Azetylenreihe zu solchen der Methanreihe von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **134**, 514, 689, 1127 und 1185. 1902).

Leitet man ein CO-H_2- oder ein CO_2-H_2-Gemenge über feinverteiltes, frisch reduziertes Nickel (oder Kobalt), so tritt für Kohlenoxyd bei etwa 250°, für Kohlendioxyd bei etwa 350° glatte Reduktion zu Methan ein bei gleichzeitiger Wasserbildung. Platin und Palladium üben keine solche Wirkung aus; Kupfer reduziert CO_2 zu CO. Bei Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe wirken feinverteiltes Nickel, Kupfer, Platinmohr katalytisch und führen auch zu Kohlenwasserstoffen der Methanreihe. Bei dem Azetylen bilden sich dagegen ausserdem noch Ringkohlenwasserstoffe, so dass die Reaktionsprodukte dem natürlichen Petroleum sehr ähnlich sind.

H. Freundlich.

---

117. Über das Entstehen negativer photographischer Bilder von P. Vignon (Compt. rend. **134**, 902. 1902). Hatte schon Colson (Compt. rend. 123, 49) beobachtet, dass frische Zinkflächen die photographische Platte verändern, so beobachtete der Verf., dass geprägte Stücke, Münzen u. s. w., die mit Zinkpulver bestreut sind, auf eine photographische Platte in solcher Weise einwirken, dass die erhabenen Stellen stärker reduzierend wirken als die Vertiefungen.

H. Freundlich.

---

118. Über den Einfluss der Selbstinduktion auf Funkenspektren von A. de Gramond (Compt. rend. **134**, 1048 und 1205. 1902). Erhöht man die Selbstinduktion in dem Stromkreise, der die Spektra erzeugende Funkenstrecke enthält, so verschwinden je nach der Grösse der Selbstinduktion gewisse Linien, bezw. Liniengruppen, so dass auch hierdurch wahrscheinlich gemacht wird, dass die Spektra zerlegbar sind, bezw. dass an verschiedenen Stellen der Funkenstrecke je nach der Temperatur, bezw. der dort stattfindenden Reaktionen verschiedenes Licht ausgestrahlt wird (siehe auch Lenard, Drud. Ann. **11**, 636).

H. Freundlich.

---

119. Über das Maxwellsche Gesetz $n^2 = K$ bei einigen Stickstoffverbindungen von E. van Aubel (Compt. rend. **134**, 1050. 1902). Verf. findet, dass für aliphatische Amine, salpetersaure Ester, Nitrokörper und Nitrile die Dielektrizitätskonstante mit steigendem Molargewicht abnimmt, während der Brechungsexponent (für die D-Linie) zunimmt. *H. Freundlich.*

---

120. Über die Reaktion zwischen Glukose und den Karbonaten des Cers von A. Job (Compt. rend. **134**, 1052. 1902). Eine Lösung von Glukose in konzentrierter Kaliumkarbonatlösung reduziert die rote Lösung eines Cerperoxydsalzes zu Cerosalz; beim Schütteln mit Luft färbt sich die Lösung wieder rot, entfärbt sich aber langsam, während die Glukose oxydiert wird. Umgekehrt wird Cerisalz für sich in alkalischer Lösung vom Luftsauerstoff nicht oxydiert; setzt man Glukose hinzu, so wird diese erst vom Cerisalz oxydiert, wobei sich Cerosalz bildet letzteres oxydiert sich beim Schütteln zu Cerperoxyd. So verrichtet das Cerperoxyd die Aufgabe eines Sauerstoffüberträgers für die Glukose, und diese ermöglicht anderseits die Oxydation des Cerisalzes. *H. Freundlich.*

---

121. Über die Temperatur des Dichtemaximums und über die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen des Baryumbromids und -jodids und des

Kalziumchlorids, -bromids und -jodids von L. C. de Coppet und W. Müller (Compt. rend. **134**, 1208. 1902). Wie bei frühern Untersuchungen (Compt. rend. 115, 606, 652; **125**, 533; **128**, 1559; **131**, 178), so erweist sich auch hier die Erniedrigung des Dichtemaximums der Konzentration der Lösung annähernd proportional. Die molaren Erniedrigungen betragen für

$BaBr_2$	25·7°	$CaCl_2$	18·1°
BaJ_2	29·3°	$CaBr_2$	20·5°
		CaJ_2	26·4°.

H. Freundlich.

---

122. **Über die elektrische Leitfähigkeit der Metallsulfide** von J. Guinchant (Compt. rend. **134**, 1224. 1902). Es wurden Blei-, Stanno- und Eisensulfid untersucht, die durch Fällung aus wässeriger Lösung erhalten worden waren. Bleisulfid, das bei 1015° schmilzt, bei 1085° siedet, leitet bei gewöhnlicher Temperatur gut; mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit ab, und zwar bis 100° ziemlich linear mit der Temperatur.

Stannosulfid, das zwischen 950 und 1000° flüssig wird, bei 1090° siedet, leitet bei gewöhnlicher Temperatur schlecht; mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu (und zwar bis 100° auch etwa linear mit der Temperatur), um in der Nähe des Schmelzpunktes einem Endwert sich zu nähern.

Eisensulfür (FeS), das bei 950° schmilzt, leitet bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut; die Temperatur-Leitfähigkeitskurve hat ein Maximum, und zwar liegt es bei etwa 550°, wenn man die Temperatur ansteigen lässt, bei etwa 320°, wenn man absteigt; es sind also sehr ausgeprägte Hysteresiserscheinungen vorhanden. Zwischen 0 und 95° ist keine Hysteresis zu bemerken; die Kurve steigt geradlinig an.

H. Freundlich.

---

123. **Über die kapillarelektrischen Eigenschaften der organischen Basen und ihrer Salze** von M. Gouy (Compt. rend. **134**, 1305. 1902). Die organischen Basen und ihre Salze sind im allgemeinen „aktiver", d. h. sie erniedrigen das Maximum des Potentialsprungs an der Quecksilberoberfläche mehr, als gleich starke anorganische, und zwar ist diese Wirkung um so grösser, je hochmolekularer sie sind (siehe Ann. Chim. Phys. **28**, 145. 1903). *H. Freundlich.*

---

124. **Über die Doppelbrechung bei mechanisch deformierten Flüssigkeiten** von G. de Metz (Compt. rend. **134**, 1353. 1902). Die bei zähen Flüssigkeiten durch Druck erzeugte Doppelbrechung geht ihrer Grösse nach nicht mit der Zähigkeit parallel. *H. Freundlich.*

---

125. **Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Zink in sauren Lösungen** von T. Ericson-Aurén (Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 209—253. 1901). Die Ergebnisse seiner Experimentaluntersuchung formuliert der Verf. folgendermassen: Bei der Auflösung des Zinks in stark verdünnten Säuren lassen sich zwei Perioden unterscheiden. Die erste s. g. Induktionsperiode, in welcher die Auflösung durch Bedeckung der Metalloberfläche mit Wasserstoffblasen gehemmt wird, und dann die eigentliche Auflösungsperiode, gekennzeichnet durch eine regelmässige Wasser-

stoffentwicklung. Während dieser zweiten Periode steigt die Auflösungsgeschwindigkeit zunächst schnell bis zu einem Maximum, hält sich dann längere Zeit konstant und sinkt darauf langsam auf Null herab. Dieser eigentümliche Verlauf der Auflösungsgeschwindigkeitskurve findet, nach der Meinung des Referenten, seine vollständige Erklärung in der Gestaltung der Versuchsbedingungen: Zunächst steigt die Auflösungsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum, weil gleichzeitig auch die Oberfläche des angegriffenen Zinks vergrössert wird. Dann hält sich die Geschwindigkeit längere Zeit konstant, da die Zinkoberfläche konstant bleibt, und auch die Konzentration der Säure, infolge eines grossen Überschusses derselben, nur wenig geändert wird. Schliesslich wird der dünne Zinkdraht aufgezehrt, seine Oberfläche verkleinert sich allmälich, und somit fällt auch die Auflösungsgeschwindigkeit langsam auf Null herab.

Zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks und dem Leitvermögen der angewandten Säuren scheint keine einfache Proportionalität zu bestehen. Der verzögernde Einfluss der Nichtelektrolyte zeigte sich höher bei kleinern Zusätzen als bei grössern, und Salzzusätze bewirkten zunächst eine Verminderung und bei grössern Mengen eine Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit.

Schliesslich spricht der Verf. die Ansicht aus, der Auflösungsvorgang wäre durch zwei Faktoren: die elektrischen Lokalströme (Hypothese von de la Rive) und die direkte chemische Einwirkung bedingt. Einen experimentellen Beweis der Notwendigkeit einer solchen Annahme hat er nicht gegeben. (Vergl. die Abhandlung von Ericson-Aurén und Palmaer **39,** 1; **45,** 182). *Zawidzki.*

---

126. Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff von W. Manchot und J. Herzog (Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 396—419. 1901). Die Verff. hatten die Oxydation des Kobaltcyanürs und des Eisenoxyduls durch gasförmigen Sauerstoff studiert. Bei dem ersten Vorgange verbrauchte ein Atom Kobalt ein Atom Sauerstoff, wobei sich neben Kobaltisalz Wasserstoffsuperoxyd bildete. Die Absorption des Sauerstoffs bei konstantem Sauerstoffdruck verlief monomolekular, also wahrscheinlich stellte sie einen bimolekularen Vorgang dar. Da nun aber der untersuchte Oxydationsvorgang in seiner Gesamtheit als eine Reaktion mit Folgewirkungen aufzufassen ist, so bleibt unentschieden, was eigentlich durch die Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs gemessen wurde: die Bildungsgeschwindigkeit einer Kobaltperoxydverbindung oder, wie die Verff. meinen, die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wassers durch Kobaltcyanür?

Bei der Oxydation der Ferroverbindungen wird die Hälfte des verbrauchten Sauerstoffs aktiviert (siehe folgendes Referat). Deshalb ist es notwendig gewesen, die Oxydation des Eisenoxyduls mittels eines passenden Akzeptors (arseniger Säure) auf den molekularen Sauerstoff zu beschränken. Unter diesen Verhältnissen konnte festgestellt werden, dass die Konzentrationsabnahme der Eisenoxydulverbindung bei Einwirkung überschüssigen Sauerstoffs primär monomolekular verläuft.

Zawidzki.

---

127. Über Sauerstoffaktivierung durch Eisenoxydul von W. Manchot (Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 420—431. 1901). Unter Anwendung arseniger Säure als Akzeptor gelang es dem Verf. festzustellen, dass bei der Oxydation von Ferro-

verbindungen durch gasförmigen Sauerstoff das Verhältnis des aktivierten zu dem zur Bildung des Eisenoxyds verbrauchten Sauerstoffs gleich 1 : 1 ist. Die Voraussetzung, dass sich bei diesem Oxydationsvorgange primär ein Superoxyd (FeO_2) bildet, erscheint dem Verf. sehr plausibel. *Zawidzki.*

---

128. **Die Einheit der Atomgewichte** von Th. W. Richards (Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 355—360. 1901). Anlässlich der Veröffentlichung zweier Atomgewichtstabellen (bezogen auf $O = 16$ und $H = 1$) durch die deutsche chemische Gesellschaft zeigt der Verf., „dass Sauerstoff tatsächlich in einer grossen Anzahl von Fällen als experimentelle Bezugseinheit gedient hat, und dass eine grosse Menge wertvoller Untersuchungen bereits veröffentlicht worden sind, welche auf die Basis $O = 16.000$ bezogen sind, dass ferner die Anwendung dieser Einheit keine didaktische Schwierigkeit verursacht." Weiterhin wird dargetan, „dass die Entscheidung der repräsentativen internationalen Kommission an und für sich ein wichtiger Grund ist für die Annahme dieser Einheit, und dass die Einheitlichkeit bei der Benutzung der Atomgewichte wesentlich wichtiger ist als einer der speziellen Vorteile, die von den verschiedenen Seiten in der Diskussion erwähnt worden sind". *Zawidzki.*

---

129. **Über die Löslichkeitsverhältnisse des Silbersulfats und des Merkurosulfats** von K. Drucker (Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 361—363. 1901). Die Löslichkeit (in Molen pro Liter) genannter Salze wurde im Wasser von 25° zu: $11.71 . 10^{-4}$ für Hg_2SO_4 und $2.57 . 10^{-2}$ für Ag_2SO_4 gefunden. Die Depression der Löslichkeit durch Zusätze von H_2SO_4 und K_2SO_4 entspricht nicht dem Massenwirkungsgesetz, und beim Silbersalz bewirkt H_2SO_4 sogar eine Vermehrung der Löslichkeit, was der Verf. durch Auftreten eines neuen Salzes zu deuten versucht. *Zawidzki.*

---

130. **Über Neutralsalze** von Kurt Arndt (Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 364—370. 1901). Aus dem Vergleich der Dissoziationsgrade äquivalenter wässeriger Lösungen von HCl, HNO_3, H_2SO_4, KOH und $NaOH$ kommt der Verf. zu dem Schlusse, dass in wässerigen Lösungen der Nitrate und Chloride des Kaliums und Natriums freie Wasserstoffionen, dagegen in Lösungen entsprechender Sulfate freie Hydroxylionen vorhanden sein müssen. Zur Stütze dieser seiner Auffassung führt er die Beobachtungen von Arrhenius, Löwenthal und Lenssen, Trey und Levy an, welche gezeigt hatten, dass die Geschwindigkeiten der Verseifung des Äthylazetats, der Zuckerinversion und der Birotation der Glukose durch Zusätze von Chloriden und Nitraten zu den entsprechenden Säuren, resp. Basen anders beeinflusst werden als durch Zusätze von Sulfaten. *Zawidzki.*

---

131. **Über anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel** von P. Walden (Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 371—395. 1901). In Fortsetzung seiner frühern Untersuchungen (38, 762) studierte der Verf. das Ionisierungsvermögen des $AsBr_3$ und einiger Schwefelsäurederivate. Für $AsBr_3$ als Lösungsmittel wurde die molekulare Gefrierpunktsdepression gleich 189 gefunden (gegen 206 von Tolloczko und 194.2 von Garelli und Bassani). Manche anorganische Stoffe verhielten

sich in demselben abnorm, was der Verf. durch Polymerisationserscheinungen, Bildung fester Lösungen u. s. w. zu erklären versucht. Binären Salzen gegenüber zeigt $AsBr_3$ deutliches Ionisierungsvermögen, — seine eigene Leitfähigkeit ist von der Grössenordnung des gewöhnlichen Leitfähigkeitswassers ($\lambda = 1.5 . 10^{-6}$).

Die frühern Untersuchungen des Verf. über das Ionisierungsvermögen des SO_2, $SOCl_2$ und SO_2Cl_2 brachten ihn auf den Gedanken, dass die SO_2-Gruppe das Ionisationsvermögen der Sauerstoffderivate des Schwefels bedingt. In Verfolgung dieser Idee studierte er das Verhalten der Schwefelsäure, der Chlorschwefelsäure und des Schwefelsäuredimethylesters, wobei sich folgendes herausgestellt hat: Binäre und quaternäre Salze, sowie manche Säuren zeigen in Schwefelsäurelösungen eine bedeutend grössere Leitfähigkeit als in wässerigen Lösungen. Mit steigender Verdünnung nimmt aber ihre molekulare Leitfähigkeit bedeutend ab, was auf die Unsicherheit der betreffenden Messungen, bedingt durch die überaus grosse Eigenleitfähigkeit (λ ca. 0·01) der Säure, zurückgeführt wird. Chlorschwefelsäure zeigte bedeutende Selbstionisation ($\lambda = 0{\cdot}16 . 10^{-3}$), sowie überaus grosses Lösungs- und Ionisierungsvermögen anorganischen Salzen gegenüber. Bedeutend kleiner war die spez. Leitfähigkeit des Schwefelsäuredimethylesters ($\lambda = 2{\cdot}9 . 10^{-6}$), wie auch sein Ionisierungsvermögen für binäre Salze. Im allgemeinen stellte sich also heraus, dass durch Einführung sowohl von Hydroxyl- wie von Halogengruppen das Ionisierungsvermögen des Schwefeldioxyds gesteigert wird. Anknüpfend an diese Experimentaluntersuchungen erörtert der Verf. die Frage nach den wirksamen Faktoren, durch welche das Ionisierungsvermögen verschiedener Solvenzien bedingt sein könnte. Eindeutige Kriterien des Ionisierungsvermögens wurden bis jetzt nicht ermittelt, und eine systematische Übersicht des vorhandenen Tatsachenmaterials lehrte nur, dass zwischen der Grösse der Dielektrizitätskonstanten, der Verdampfungswärmen, Assoziationsgraden und dem Sättigungszustande verschiedener Lösungsmittel einerseits und ihrer Ionisierungstendenz anderseits kein direkter Parallelismus zu bestehen scheint. *Zawidzki.*

---

132. Über die Isomorphie zwischen den Salzen des Wismuts und der seltenen Erden von G. Bodman (Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 254—279. 1901). Verf. hatte die spezifischen Volumina der Gemische der Nitrate und Sulfate des Wismuts mit den entsprechenden Nitraten und Sulfaten des Didyms, Lanthans und Yttriums bestimmt und aus der linearen Abhängigkeit derselben von der gewichtsprozentischen Zusammensetzung (Retgers Satz) auf die Isomorphie der betreffenden Salze geschlossen. Kristallographische Messungen wurden nicht ausgeführt. *Zawidzki.*

---

133. Über die Thalliumlegierungen von N. S. Kurnakow und N. A. Puschin (Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 86—108. 1902). Bekanntlich verhält sich Thallium in seinen Oxydulverbindungen analog den Alkalimetallen, — dagegen in Oxydverbindungen wie ein dreiwertiges Schwermetall. Die Verff. versuchten die Frage zu beantworten, ob sich dieser Dualismus auch auf die Thalliumlegierungen erstreckt. Die Ergebnisse ihrer diesbezüglichen Schmelzpunktsbestimmungen lassen sich am übersichtlichsten an der Hand folgender Figuren wiedergeben. Fig. 1 zeigt, dass das Schmelzpunktsdiagramm der *Tl-Na*-Gemische in fünf besondere Kurvenäste zerfällt, von denen die Gerade *TlD* die Löslichkeitskurve des festen

Thalliums **darstellt. An dieselbe schliesst sich in dem eutektischen Punkte *D* die** Kurve ***DMC* an, welche das Existenzgebiet der festen Verbindung *TlNa* mit**

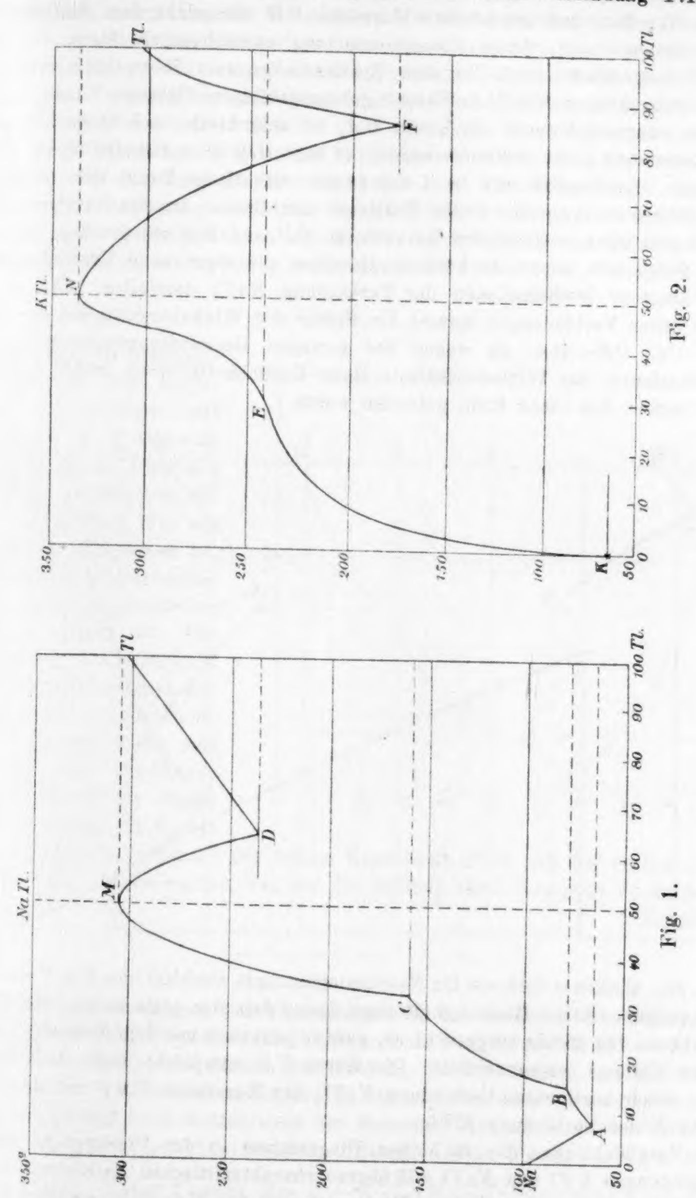


Fig. 2.

Fig. 1.

flüssigen Phasen verschiedener Zusammensetzung abgrenzt. Da der „distektische Punkt“ ***M* dem Atomverhältnis $Tl : Na = 1:1$ entspricht, so muss der festen**

Phase, welche in Gestalt dreistrahliger Gebilde rhomboedrischen Systems auftritt, die stöchiometrische Zusammensetzung *TlNa* zukommen. *C* stellt einen Umwandlungspunkt dar, und der nächste Kurvenast *CB* entspricht dem Auftreten einer neuen festen Phase, deren Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel Na_2Tl ausgedrückt wird. In dem Umwandlungspunkt *B* erscheint wieder ein neuer Bodenkörper Na_xTl in Gestalt gut ausgebildeter Oktaeder. Sein Existenzbereich, angezeigt durch die Kurve *BA*, ist sehr klein, und da auch seine Zusammensetzung nicht bestimmt wurde, so lässt sich über dieselbe wenig sicheres aussagen. Schliesslich tritt in *A* der zweite eutektische Punkt auf, an den sich die Löslichkeitskurve des festen Natriums anschliesst. Da die Zusammensetzung der Bodenkörper, welche den Kurvenästen *CB* und *BA* entsprechen, analytisch nicht festgestellt wurde, so könnten dieselben ebensogut neue Verbindungen wie auch allotrope Modifikationen der Verbindung *NaTl* darstellen. Für das Auftreten neuer Verbindungen spricht die Grösse der Winkelverhältnisse der Kurven *MC—CB*, *CB—BA*, da wegen der geringen Umwandlungswärmen allotroper Modifikationen das Winkelverhältnis ihrer Löslichkeitskurven meistenteils (aber nicht immer, Ref.) sehr klein gefunden wurde.

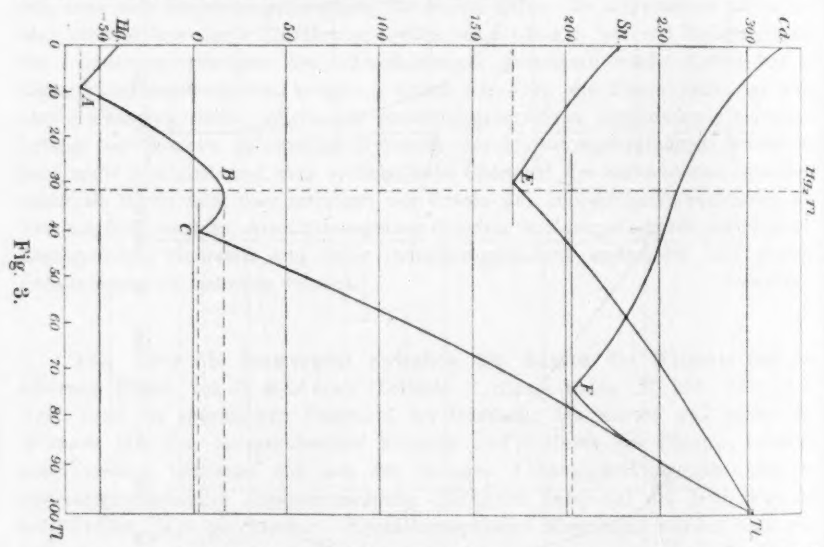


Fig. 3.

Ein ähnliches Bild wie für Natriumlegierungen entfaltet uns Fig. 2 für *K-Tl*-Legierungen. Seine Besonderheit liegt darin, dass der erste eutektische Punkt *K* so nahe an den Rande vorgerückt ist, dass er praktisch mit dem Schmelzpunkte des reinen Kaliums zusammenfällt. Die Kurve *KE* entspricht wahrscheinlich einer nicht näher bestimmten Verbindung K_xTl, der Kurvenast *ENF* mit dem Distektikum *N* der Verbindung *KTl*.

Vergleicht man die in obigen Diagrammen in den Vordergrund tretenden Verbindungen *KTl* und *NaTl* mit ebenso charakteristischen Natriumverbindungen der übrigen Elemente der elften Horizontalreihe des Mendelejewschen Systems:

$NaHg_2$, $NaTl$, Na_2Pb, Na_3Bi,

so sieht man, dass mit wachsendem Atomgewicht und der Zunahme der sauren

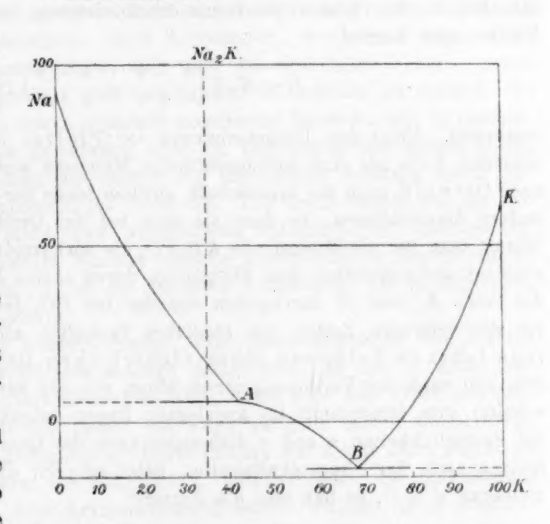
Eigenschaften dieser Schwermetalle auch die Zahl der Natriumatome pro Atom des Schwermetalls in gesetzmässiger Weise ansteigt.

Einfacher erscheinen die Verhältnisse bei den Legierungen des Thalliums mit Kadmium, Zinn und Quecksilber, wie dieses aus Fig. 3 zu entnehmen ist, denn nur mit *Hg* geht *Tl* eine Verbindung von der Zusammensetzung Hg_2Tl ein.

Aus dem Vergleich der geschilderten Schmelzpunktsdiagramme mit denjenigen, welche Kurnakow bereits früher für die Legierungen der Alkalimetalle mit *Hg*, *Bi* und *Pb* gefunden hat, folgern die Verff., dass der dualistische Charakter des Thalliums auch in seinen Metallverbindungen zum Vorschein kommt. Dass es nämlich in den Legierungen mit *Hg*, *Pb* und *Bi* die Funktion eines Alkalimetalls spielt, dagegen in Verbindungen mit *K*, *Na*, sowie mit *Sn* und *Cd* sich ähnlich den Schwermetallen saurer Natur, wie *Hg* und *Pb* verhält. *Zawidzki.*

---

134. Über die Schmelztemperaturen der Legierungen des Natriums mit Kalium von N. S. Kurnakow und N. A. Puschin (Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 109–112. 1902). Wie aus der Fig. zu entnehmen ist, weist das Schmelzpunktsdiagramm zwei ausgezeichnete Punkte *A* und *B* auf. Der Kurvenzweig *AB* entspricht einer Verbindung, deren Zusammensetzung analytisch nicht festgestellt wurde, und nach der Lage der Kurve urteilend, dürfte sie ebenso durch die Formel Na_3K_2 wie Na_2K ausgedrückt werden. Die beiden Kurvenäste *NaA* und *BK* verlaufen konvex gegen die Abszissenachse, was auf die Bildung fester Lösungen zurückgeführt wird.



Zawidzki.

---

135. Untersuchungen zur Thermodynamik der bioelektrischen Ströme. I. von J. Bernstein (Pflügers Archiv f. die gesamte Physiologie **92**, 521–562. 1902). Der Verf. beabsichtigt, die Ströme der Muskeln, Nerven, Drüsen, der elektrischen Organe u. s. w. nach denselben Prinzipien thermodynamisch zu untersuchen, wie es mit den elektrischen Ketten nach den theoretischen und experimentellen Forschungen von Gibbs, v. Helmholtz, Braun, Jahn, Nernst u. a. geschehen ist. Ausgehend von der Formel: $E = U + T\frac{dE}{dT}$ (*E* elektromotorische Kraft, *U* chemische Energie, *T* absolute Temperatur) und der Einteilung der Ketten in exotherm und endotherm arbeitende, wird untersucht, wie sich der Temperatur-

koeffizient $\frac{dE}{dT}$ der Muskelkette (am Längsschnitt und künstlichen Querschnitt abgeleitet) verhält, und ob sich für die Energie U ein positiver oder negativer Wert feststellen lässt. Der Muskel wurde im Ölbade zwischen 0 — 32° langsam erwärmt und wieder abgekühlt, und zur Eliminierung der zeitlichen Änderungen für jede Temperatur das Mittel der Kraft genommen. Es ergibt sich, dass die elektromotorische Kraft des Muskelstroms im allgemeinen mit der Temperatur steigt, und dass dieselbe sich in merklichem Grade der absoluten Temperatur proportional verhält. Für den Wert U findet man zwischen den Temperaturen 0—20° kleine negative, und zwischen 20—32° kleine positive Werte. In Wirklichkeit ist daher U als Null anzunehmen.

Wenn daher die Kette des Muskels eine solche ist, welche ohne chemische Energie arbeitet, und deren Temperaturkoeffizient ein positiver ist, so gehört sie hiernach in die Klasse der Konzentrationsketten, und man kann auf sie die Nernstsche Formel:

$$E = K.T\left(\frac{u'-v'}{u'+v'} - \frac{u-v}{u+v}\right) \ln \frac{P}{p}$$

anwenden. Nach den Untersuchungen von Pfeffer ist nun die Plasmahaut der lebenden Zelle als eine halbdurchlässige Membran anzusehen, und diese besitzen nach Ostwald auch die Eigenschaft, gewisse Ionen der Elektrolyte zurückzuhalten, andere durchzulassen, so dass sie sich bei der Osmose elektrisch polarisieren. Nimmt man für die Muskelzelle KH_2PO_4 als wirksamen Elektrolyt an (der Muskel zeichnet sich gegenüber dem Blutplasma durch seinen K-Reichtum aus), so würden die Ionen $K^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$ durchgehen und das Ion PO_4' festgehalten werden. Ist nun für alle lebenden Zellen ein ähnliches Verhalten allgemein gültig, so würde jede lebende Zelle von einer elektrischen Doppelschicht eingehüllt sein und nach der Verletzung einen Strom von der natürlichen Oberfläche (Längsschnitt) zum Querschnitt im angelegten Bogen zeigen. In obiger Formel seien die Beweglichkeiten u und v diejenigen nach der Querschnitts- und u' und v' diejenigen nach der Längsschnittsseite. Setzt man für die halbdurchlässige Plasmamembran $v' = 0$, so hat man die Formel:

$$E = K.T \frac{2v}{u+v} \ln \frac{P}{p}.$$

Diese Formel für den Muskelstrom bei wechselnder Temperatur geprüft, gab unter Berücksichtigung der zeitlichen Änderung gute Übereinstimmungen mit der Beobachtung.

Auch am Nerven wurde dieselbe Untersuchung angestellt. Der Temperaturkoeffizient der Kraft ist beim Nerven von 0—18° ein positiver, von 18—32° ein negativer. Dieser Umschlag aus einem positiven in einen negativen Wert würde sich zur Genüge daraus erklären, dass die Plasmamembran der Nervenfasern bei höhern Temperaturen durchlässiger wird. Unter Annahme eines bestimmten Verhältnisses der Permeabilität zur Temperatur lässt sich auch für den Nerven eine annähernde Übereinstimmung für die Berechnungen und Beobachtungen herstellen.

B.

Bücherschau.

Elemente der forensisch-chemischen Ausmittlung der Gifte, ein Hilfsbuch für Studierende und kurzes Nachschlagebuch von Dr. Joseph Klein. Zweite verbesserte Auflage mit 10 Abbildungen. V + 124 S. Hamburg und Leipzig, Leopold Voss 1902. Preis geb. M. 2.50.

Der Verf. behandelt in 38 Paragraphen die wichtigsten Fragen, die unter den obigen Titel gehören, und in einem Anhang, der 8 weitere Paragraphen umfasst, die Identifizierung organischer Arzneistoffe, ferner den Nachweis einiger offizieller Präparate und der Oxalsäure. Durch reichliche Literaturnachweise ist dafür gesorgt, dass sich der Studierende, für den das Büchlein in erster Linie bestimmt ist, über das „Warum und Weil der einzelnen Methoden Klarheit verschaffen kann“. — Der Berichterstatter kann sich mit dieser Art der Belehrung über die verschiedenen Operationen nicht befreunden, wenigstens dann nicht, wenn es dem Schüler überlassen bleibt, sich über die einfachsten Fragen, deren Kenntnis keineswegs vorausgesetzt wird, anderwärts Aufklärung zu suchen. Zu den gegebenen Erläuterungen wären ebenfalls mancherlei Bemerkungen zu machen. Dies betrifft zum Beispiel die Bemerkung über die Löslichkeit der Alkaloide auf Seite 25, ferner die Erörterung der Zerstörung organischer Substanz durch Erhitzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat (Seite 60). Die Erklärungen, die der Berichterstatter vermisst, sind nicht etwa „theoretische Spekulationen“, die den Gebrauch des Buches nur erschweren würden, sondern unentbehrliche Begründungen, warum dies und das geschieht, es ist die genauere Festsetzung der Bedingungen, unter denen eine Reaktion gelingt.

Auf Seite 63 fehlt ein Hinweis darauf, dass Quecksilbersulfid von konzentrierter Salpetersäure in merklichem Betrage gelöst wird, so dass es nicht ausgeschlossen ist, dass Quecksilber übersehen wird, wenn man dies nicht beachtet. In einer Fussnote (auf Seite 78) macht der Verf. übrigens darauf aufmerksam, dass die sog. Marshsche Anordnung zur Untersuchung auf Arsen nicht eigentlich von Marsh herrührt, sondern von Regnault, welcher dabei die Beobachtung von Berzelius verwertete, dass Arsenwasserstoff durch Erhitzen unter Abscheidung von Arsen zersetzt wird. Von Marsh rührt die Beobachtung her, dass sich auf einem kalten, in eine Flamme von Arsenwasserstoff gehaltenen Gegenstand ein Arsenspiegel abscheidet. *W. Böttger.*

Physical Chemistry in the Service of the Sciences by Jacobus H. van't Hoff. English version by Alexander Smith. The Decennial Publications. II. Ser. Vol. XVIII. Chicago, The University of Chicago Press 1903. Preis M. 1.50.

Dies ist eine englische Ausgabe der nach der deutschen bereits (43, 254) angezeigten Vorträge. Die Übersetzung ist ausgezeichnet, und der schön ausgestattete Band ist mit einem Bildnis des Verfassers geschmückt, das bei vorzüglicher technischer Ausführung doch seinem liebenswürdigen Charakter nicht die anschauliche Gerechtigkeit widerfahren lässt, die seine Freunde wünschen möchten. *W. O.*

Preisaufgabe.

Prof. Dr. J. H. van't Hoff hat das ihm zukommende Redaktionshonorar für den Bd. 46 (Jubelband für W. Ostwald) der Zeitschrift für physikalische Chemie zur Stellung einer Preisaufgabe bestimmt. Die Unterzeichneten sind übereingekommen, folgende Aufgabe zu stellen.

Es soll die Literatur über **Katalytische Erscheinungen** in möglichster Vollständigkeit gesammelt und systematisch geordnet werden.

Die zur Bewerbung bestimmten Arbeiten sind bis zum 30. Juni 1905 bei der Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig, Linnéstr. 2, in der üblichen Form (mit Kennwort und dem Namen des Verfassers in verschlossenem Umschlag) unter der Aufschrift „Zur Preisbewerbung" einzureichen. Der Preis beträgt

1200 Mk.

und wird je nach Befund ganz oder geteilt vergeben werden. Über die Veröffentlichung der prämiierten Arbeit oder Arbeiten werden Verhandlungen mit dem Autor vorbehalten. Das Amt der Preisrichter wird durch die Unterzeichneten ausgeübt.

Prof. Dr. J. H. van't Hoff.
Prof. Dr. S. Arrhenius.
Prof. Dr. W. Ostwald.

Zur physikalischen Chemie des Bleikammerprozesses.

Von

Max Trautz.

(Mit 29 Figuren im Text.)

Die Grundfrage des Bleikammerprozesses, die Frage: Wie wirken die Stickstoffverbindungen beschleunigend auf die Oxydation des Schwefeldioxyds? ist eine der ältesten Fragen, die uns die technische Chemie bietet. Zwar glaubt man im allgemeinen an die Richtigkeit einer bekannten Theorie, doch kann man, obwohl die Theorie einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, vom Standpunkt der physikalischen Chemie aus die Frage nach der Wirkungsweise der Stickstoffoxyde nicht als gelöst betrachten.

Da eine katalytische Wirkung vorliegt, so schien eine physiko-chemische Behandlung des Vorgangs nicht aussichtslos, und ich nahm die Anregung von Herrn Professor Ostwald zu der vorliegenden Arbeit gern auf, umsomehr, als mich schon vorher das Problem mannigfach beschäftigt hatte.

Weil meine Versuche nicht zum kleinern Teil Ergänzungen zu schon vorhandenen Versuchen und Theorien bilden, so möchte ich meiner eigenen Experimentalarbeit einen Abschnitt vorausschicken, der kurzgefasst dasjenige enthält, was bis jetzt an Tatsachen des Bleikammerprozesses bekannt ist, sowie die Theorien, durch die man diese Tatsachen zu verknüpfen gesucht hat. Daran wird sich ihre Kritik anschliessen vom Standpunkt der allgemeinen Chemie, und es soll damit eine Zusammenstellung der wichtigsten Fragen verbunden sein, die von jenen Untersuchungen noch nicht gelöst wurden, und von denen ich einen Teil zu lösen in Angriff genommen habe.

Der zweite Abschnitt der Arbeit wird meine Versuchsergebnisse enthalten und wird seinerseits zerfallen in drei Teile, deren erster meine Versuche über die Oxydationsgeschwindigkeit von Schwefeldioxyd mit oder ohne Zusatz von Stickstoffoxyden behandelt, und deren zweiter sich mit einigen Punkten aus der Dynamik der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure befasst. Dieser zweite Teil setzt sich zusammen aus einem,

der die Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitrosylschwefelsäure und einem, der das Gleichgewicht zwischen Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäuren verschiedener Konzentration betrifft. Letzterm ist ein methodischer Teil vorangestellt. Ein dritter Teil berichtet über Versuche mit Nitrosodisulfosäure $NO(SO_3H)_2$. Dann folgt ein kurzer Abriss der Theorie des Bleikammerprozesses, wie sie sich unter alleiniger Berücksichtigung nachgewiesener Reaktionen darstellt. Zum Schluss habe ich noch eine Zusammenstellung dessen gegeben, was die Arbeit an neuen Tatsachen enthält.

Bevor ich jedoch zu meinem Thema übergehe, sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für das lebhafte Interesse, mit dem er diese Arbeit begleitete, und für manche klärende Bemerkung meinen verbindlichsten Dank auszudrücken. Ebenso drängt es mich, den Herren Privatdozenten Subdirektor Dr. R. Luther und Dr. M. Bodenstein meinen wärmsten Dank zu sagen für manchen guten Rat, den sie mir stets bereitwilligst gewährten.

I. Historischer Teil.

Zunächst muss ich erwähnen, dass ich bei der Abfassung dieses Abschnittes mich des bekannten Werkes von G. Lunge, des Handbuchs der Schwefelsäurefabrikation, 2. Aufl., 1893 häufig bedient habe, und dass mir die ausführlichen Literaturangaben dieses Werkes die langwierige Arbeit möglichst vollständiger Literaturzusammenstellung wesentlich erleichtert haben.

a. Die Tatsachen des Prozesses.

Sie sind kurz folgende. Ein ca. 90—140° heisses Gemisch von etwa 7 % SO_2 mit Luft nimmt beim Überleiten über eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 67—76 % starker Schwefelsäure (im Gloverturm) Stickoxyd, Stickstoffdioxyd und Wasser auf und setzt beim Durchleiten durch eine Reihe von grossen Räumen (die Bleikammern) die aus diesem Gasgemisch entstehende Schwefelsäure ab. Sie enthält Nitrosylschwefelsäure und wird davon durch Zufuhr von Wasser in die Kammern, sowie durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd und Temperaturdifferenzen (meist durch Herunterlaufenlassen durch den Gloverturm) nach Möglichkeit befreit. Überschüssiges Stickstoffdioxyd, was noch mit Stickoxyd gemischt sein kann, wird in einem mit starker Schwefelsäure berieselten Absorptionsturm (dem Gay-Lussacturm) zurückgehalten und kehrt in den Prozess zurück.

Schon beim Durchleiten von Schwefeldioxyd, was mit einem Überschuss von Sauerstoff (oder Luft) und Stickstoffdioxyd gemischt ist, durch mässig verdünnte, etwa 55—64 % starke Schwefelsäure wird ein grosser Teil des Schwefeldioxyds oxydiert, was zur Konstruktion des Lunge-Rohrmannschen Plattenturms geführt hat. Bei diesem Verfahren steigt das Gasgemisch durch Apparate, die mit säurefesten Steinen ausgesetzt sind, über die Wasser rieselt. Hierbei entsteht Schwefelsäure. Die frischen Gase kommen dann mit schon ziemlich konzentrierter Säure in Berührung, was die Entstehung von Stickstoffoxydul oder Stickstoff aus den Stickstoffoxyden verhütet. Diese beiden Gase entstehen aus Stickstoffdioxyd oder Stickoxyd, wenn Schwefeldioxyd bei Gegenwart von viel Wasser auf sie einwirkt, selbst bei grossem Sauerstoffüberschuss.

Das Stickstoffdioxyd wird aus Salpetersäure oder Natronsalpeter bereitet[1]), wovon man etwa $^1/_{30}$ der Menge braucht, die für sich allein das Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydieren würde.

Wird die in der Kammer produzierte Säure zu konzentriert, d. h. enthält sie mehr als 67 % H_2SO_4, so greift sie das Blei nicht unbeträchtlich an, vor allem aber kann sie dann im Gloverturm nicht so vollständig denitriert werden. Es bleibt Stickstoff in Form von Nitrosylschwefelsäure in störender Menge zurück, die später beim Eindampfen der Säure durch Zusatz von Ammoniumsulfat zerstört werden muss, also dem Prozess verloren geht[2]). Wird die Säure verdünnter, als etwa 40 %, so treten grössere Stickstoffverluste auf, die man der Bildung von Stickstoffoxydul oder selbst von Stickstoff infolge von zu weitgehender Reduktion zuschreibt.

Beide Vorgänge finden in kleinem Masse wohl auch bei richtigem Betrieb statt. Näheres darüber wird in ausführlichster Weise in dem angegebenen grundlegenden Werk Lunges berichtet.

b. Die Theorien des Bleikammerprozesses.

Hier bin ich genötigt, manches zu wiederholen, was Lunge schon in seinem Werke dargestellt hat, was ich aber der Vollständigkeit halber hier nicht übergehen darf, umsomehr, als ich bei manchen Theorien länger verweilen und einen andern Standpunkt einnehmen muss.

Clément und Desormes[3]) haben 1806 zuerst die Frage aufge-

[1]) Vergl. den Vorschlag von O. Krieg, Bereitung von $NO_2 + NO$ aus $HSNO_5 + H_2O$ im Innern der Kammer: Wagners Jahresbericht **5**, 148 (1859).
[2]) Pelouze, Ann. Chim. Phys. **77**, 52.
[3]) Ann. Chim. Phys. **59**, 329.

worfen, ob bei der Darstellung von Schwefelsäure mit Hilfe von Salpeter so viel Salpeter verbraucht wird, als der gebildeten Schwefelsäure entspricht. Sie fanden, dass viel mehr Schwefelsäure entsteht, als allein mit Hilfe des Salpetersauerstoffs entstehen könnte. Es war ihnen bekannt, dass Stickoxyd sich mit Luft sofort bräunt unter Bildung von Stickstoffdioxyd, und dass Schwefeldioxyd auf dieses „oxydierte Salpetergas“ reduzierende Wirkung ausübt. Daraus, dass diese Reaktionen überhaupt stattfanden, schlossen sie sogleich, dass eine Zwischenreaktion unter intermediärer Bildung von Stickoxyd vorliege, und dass in der Hauptsache nur die geschilderten Reaktionen eintreten, eine Annahme, die, obwohl durchaus möglich, doch noch der ausreichenden Begründung entbehrte. Sie beobachteten auch das Auftreten weisser Kristalle, die sich mit Wasser heftig zersetzten unter Abgabe von Salpetergas, und sie vermuteten, dass man diese zur vollständigen Erklärung des Prozesses auch noch beiziehen müsse.

Die Notwendigkeit des Wassers hat erst Davy 1812 sicher nachgewiesen. Seine Ansicht von den Vorgängen entspricht etwa den Gleichungen:

$$1)\ 2SO_2 + 3NO_2 + H_2O = 2HSNO_5 + NO.$$
$$2)\ 2HSNO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO_2 + NO.$$
$$3)\ 2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Wir werden sehen, dass die zwei letztern (einfachern) Gleichungen später noch mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen haben. Davy hielt die Bildung von Nitrosylschwefelsäure als Zwischenstoff deshalb für notwendig, weil er gefunden hatte, dass ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Stickstoffdioxyd erst auf Zusatz von Wasser reagiert, und zwar unter Bildung der weissen Nitrosylschwefelsäurekristalle, und dass beim Zugeben von mehr Wasser ein Zerfall dieser Verbindung in Schwefelsäure, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd erfolgt. Er zog aus diesen Tatsachen denselben Schluss, wie Clément und Desormes, er meinte, es seien die gefundenen Vorgänge die vorwiegend stattfindenden. Auch hat er den Fall, dass bei der Reaktion, wenn von Anfang an viel Wasser zugegen ist, der Vorgang auch direkt, ohne Zwischenstufen, verlaufen kann, gar nicht in Betracht gezogen.

Davys Theorie wurde von vielen angenommen, so auch von F. de la Provostaye[1]), der im Jahre 1840 seine Untersuchungen über die Wirkung von Schwefeldioxyd auf Stickstoffdioxyd veröffentlichte. In

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (1) **21**, 401; Ann. Chim. Phys. **73**, 362; Dinglers polyt. Journ. **79**, 210.

Beziehung auf die Eigenschaften von Nitrosylschwefelsäure fand er experimentell dasselbe wie **Davy**.

In **Berzelius** erstand den neuen Theorien ein einflussreicher Gegner. In seinem Lehrbuch der Chemie[1]) erklärte er die Bildung von Kammerkristallen für einen Ausnahmefall, der nur bei Mangel an Dampf eintrete. Er vertrat die Ansicht, dass folgende Reaktionen stattfinden:

1) $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO.$

2) $2\,NO + O = N_2O_3.$

Worauf er seine Ansicht von der Belanglosigkeit der Nitrosylschwefelsäure stützte, weiss ich nicht, vermute aber, dass ihn ähnliche Überlegungen dazu geführt haben, wie die gewesen sind, die später **Ostwald** in Beziehung auf Zwischenreaktionen durchgeführt hat.

Hier will ich eine Unbestimmtheit erwähnen, die der Frage nach einer Zwischenreaktion anhaften kann.

Es sei eine Reaktion gegeben:

$$A + B = AB,$$

die sehr langsam verläuft. Setze ich einen Stoff C zu, so verläuft sie sehr viel rascher. C bleibt scheinbar ganz unverändert. In der Tat ist am Ende der Reaktion die absolute Menge von C, wie seine Beschaffenheit, unverändert geblieben.

Die erste Frage ist hier: Findet überhaupt eine Übertragungskatalyse (Zwischenreaktion) statt? Ist sie in bejahendem Sinne entschieden, so erhebt sich die neue Frage: Welches sind die einzelnen Zwischenstufen der Reaktion?

Man wird wohl meist beide Fragen gleichzeitig beantworten, indem man untersucht, ob man eine oder mehrere Zwischenreaktionen festzustellen vermag. Gelingt dies nicht, so bleiben beide Fragen unentschieden, wenn nicht andere Gründe vorliegen, die andere Arten von Katalyse wahrscheinlich machen. Der Nachweis jedoch, dass überhaupt eine Zwischenreaktion stattfindet, wird wohl einstweilen an den Nachweis jeweils der betreffenden speziellen Zwischenreaktion gebunden sein.

Hierbei kommen nun folgende Punkte in Betracht. Stellt man die Hypothese auf, die Reaktion verlaufe nach dem Schema:

$$A + C = AC.$$
$$AC + B = AB + C,$$

so ist die Frage: Wie ist diese Hypothese für jeden einzelnen Fall zu beweisen oder zu widerlegen?

Im Anfang der Zeit, da die Erklärungen katalytischer Vorgänge durch Zwischenreaktionen aufkamen, begnügte man sich meist mit dem

[1]) Übersetzt von **Wöhler** (4. Aufl. 1835) **2**, 12.

Nachweis eines „Zwischenprodukts", d. h. irgend einer in allen Fällen in grössern oder kleinern Mengen nebenher entstehenden und am Ende des Vorgangs völlig oder doch fast völlig verschwindenden Substanz. Man übersah dabei, woran Berzelius dachte, und was in neuerer Zeit Ostwald hervorgehoben hat, dass Nebenprodukte keine Zwischenprodukte zu sein brauchen.

Der Nachweis eines derartigen Produktes ist also nicht zureichend zum Nachweis einer Zwischenreaktion. Notwendig scheint mir aber zu sein, dass man die, wenn auch nur momentane Existenz der hypothetischen Verbindung nachweist. Ihre Darstellung im freien Zustande wird sehr oft gar nicht möglich sein, da eine ungemein grosse Reaktionsfähigkeit (d. h. Fähigkeit, mit allen möglichen Stoffen zu reagieren) und Reaktionsgeschwindigkeit gerade die wesentlichste Eigenschaft derartiger Zwischenstoffe ausmacht. Anwendung plötzlicher starker Abkühlung wird zwar in manchen Fällen noch zum Ziel führen, doch wird man häufig darauf angewiesen sein, den Stoff nur in Lösung zu erhalten, und wohl noch häufiger wird man nur durch Koppelungen typische Reaktionen des betreffenden Stoffes hervorrufen können. Zu ihrer Deutung wird man dann vor allem von solchen Prinzipien Gebrauch machen, wie sie in der Strukturchemie vielseitige Anwendung finden. Eine hypothetische Zwischenreaktion aufzustellen, bei der die wenn auch nur momentane Existenz des Überträgers unter den Bedingungen der betreffenden Reaktion auf keine Weise nachzuweisen war, halte ich nicht für zulässig.

Fassen wir ein weiteres Kriterium ins Auge. Die Katalyse durch Zwischenreaktionen ist ein Fall einer oder mehrerer Reaktionen mit Folgereaktionen. Man erhält also ein System simultaner Differentialgleichungen, mit Hilfe deren man unter Umständen den Gesamtverlauf berechnen kann. Die rechnerischen Schwierigkeiten sind jedoch schon in einfachen Fällen oft sehr gross. Liegen in der Tat die behaupteten Reaktionen vor, so muss der durch die Schemata bedingte Verlauf mit dem beobachteten übereinstimmen. Auf diese kinetische Betrachtung hat vor allem W. Ostwald hingewiesen.

Verläuft die Gesamtreaktion unmessbar rasch, die Einzelreaktionen also ebenfalls, so wird zwar der Bedingung nicht widersprochen, sie kann aber auch nicht quantitativ erfüllt werden. Typische Koppelungen werden in solchen Fällen zur Entwirrung der Einzelreaktionen Anwendung finden können[1]).

---

[1]) N. Schilow, Studien über Koppelung chemischer Vorgänge. I.: Diese Zeitschrift 42, 641 (1903).

Kehren wir zur Theorie von Berzelius zurück. Er nahm nur zwei Reaktionen an, die ebenso, wie die drei von Davy, qualitativ, ohne Rücksicht auf die Molekularkoeffizienten realisiert waren. Er machte also nur zwei Annahmen, die an sich nicht unwahrscheinlicher waren, als die Annahmen seiner Gegner. Die erste war als Bruttogleichung entschieden zulässig, die zweite noch unbewiesen. Auch wurden die angeführten Wege wiederum als die bezeichnet, die zur Hauptmenge der Schwefelsäure führen.

Im Jahre 1844 stellte Péligot[1]) eine neue Theorie des Bleikammerprozesses auf, die Salpetersäure als das beschleunigende Agens annahm. Péligot verwarf die Ansicht, nach der Nitrosylschwefelsäure wesentlichen Anteil hat am Verlauf des Vorgangs. Dem Wasser schrieb er nur den Zweck zu, aus dem entstehenden Stickstoffdioxyd Salpetersäure und Stickoxyd zu bilden. Die Begründung der Theorie lag in Versuchen, die der Forscher mit konzentrierter Salpetersäure angestellt hatte, und welche, wie später R. Weber (siehe unten) richtig nachwies, keinerlei Stütze boten für die Behauptung, dass die in der Kammer mögliche, ca. 2 % starke Salpetersäure bei gewöhnlicher oder auch bei Kammertemperatur das Schwefeldioxyd rasch oxydiere. Richtig war jedoch Péligots Bemerkung, dass in der Kammer aus Stickoxyd und Luft sich nur Stickstoffdioxyd, dagegen kein Trioxyd bilde[2]). Über die noch immer nicht ganz scharf zahlenmässig entschiedene Frage, ob N_2O_3 als Gas in merklicher Konzentration zu existieren vermag, vgl. die folgende Literatur.

Gay-Lussac, Über Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs: Ann. Chim. Phys. 1, 394 (1816). — M. Dulong, Über Stickstoffoxyde: Ann. Chim. Phys. **2**, 317 (1816). — E. Péligot, Über Stickstoffdioxyd und Trioxyd: Ann. der Chemie und Pharm. 39, 327 (1841). — J. Fritzsche, Über Stickstofftrioxyd: Journ. f. prakt. Chemie **22**, 14; Ann. der Chem. und Pharm. (3) **2**, 58 (1841). — Ch. F. Schönbein, Über oxydierende Wirkungen von Stickstoffdioxyd: Journ. f. prakt. Chem. (1) **55**, 130 (1852). — Drion, Ausdehnung von Stickstoffdioxyd: Ann. Chim. Phys. (3) **56**, 5 (1859). — Playfair und Wanklyn, Dissoziation von N_2O_4: Proc. Roy. Soc. Edinb. **4**, 395 (1862). — Troost und St. Claire Deville, Ausdehnungskoeffizient und Dichte von $N_2O_4(NO_2)$: Compt. rend. **64**, 237 (1867). — Salet, Färbung von N_2O_4 gemischt mit NO_2: Compt. rend, **67**, 488 (1868). — Luck, Spektralanalytischer Nachweis, dass Stickstofftrioxyd über 0° nicht als Gas existiert: Zeitschr. f. analyt. Chemie **8**, 402 (1869). — C. W. Hasenbach. Über Stickstoffdioxyd und -trioxyd: Journ. f. prakt. Chemie (2) **4**, 1 (1871) (aus den Berichten der königl. Sächs. Ges. d. Wissensch. zu Leipzig). — H. Streiff, Darstellung

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **12**, 263. — Compt. rend. 1844, 9. — Im Auszuge Dinglers polyt. Journ. **94**, 214.

[2]) Lieb. Ann. **39**, 327 (1841).

von Stickstofftrioxyd aus Wasser und Nitrosylschwefelsäure: Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 285 (1872). — Gernez, Über Absorptionsstreifen beim Stickstoffdioxyd: Compt. rend. **74**, 465 (1872). — M. Berthelot, Über Stickstoffoxyde: Compt. rend. **77**, 1448 (1873); Chem. Centralbl. 1874, 82; Ann. Chim. Phys. (5) **4**, 145 (1875). — James Moser, Spektrum von HNO_3 und NO_2. Nichtexistenz gasförmigen Stickstofftrioxyds: Pogg. Ann. (2) **2**, 139 (1877). — G. Lunge, Bereitung von Stickstofftrioxyd: Dingl. polyt. Journ. **229**, 487; **230**, 95; auch Ber. d. d. chem Ges. 11, 1229. 1641 (1878). — A. Naumann, Dichte und Zersetzung von N_2O_4 unter verschiedenem Druck: Ber. d. d. chem. Ges. **11**, **2045**. — Troost, Über Dichte und Zersetzung von N_2O_4: Compt. rend. **86**, 1395 (1878). — G. Lunge, Existenz gasförmigen Stickstofftrioxyds: Dingl. polyt. Journ. **233**, 63 und Ber. d. d. chem. Ges. **12**, **357** (1879). — Guldberg und Waage, Über Dissoziation von N_2O_4: Journ. f. prakt. Chem. (2) **19**, 69 (1879). — W. Gibbs, Über den Dampfdruck von N_2O_4: Amer. Journ. of Sciences **18**, **277** (1879). — G. Lunge, Über die Existenz gasförmigen Stickstofftrioxyds: Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 495 (1882). — G. Lunge, Existenz gasförmigen Stickstofftrioxyds: Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1376 (1884); Journ. Chem. Soc. **47**, 457. 465 (1885). — Divers und Shimidzu, Über Konstitution und Reaktionen vom flüssigen Stickstoffdioxyd: Journ. Chem. Soc. 1885, 630—636; Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 528 (Ref.) — Ramsay und Cundall, Über Sticktoffdioxyd, -trioxyd und -peroxyd: Journ. Chem. Soc. **1885**, 187—198. — Verteidigung des Vorstehenden gegen Lunge: Journ. Chem. Soc. 1885, 672—678. — E. Divers, Über die Darstellung verschiedener Stickstoffoxyde aus Arsentrioxyd und Salpetersäure: Journ. Chem. Soc. 1885, 187. — E. und L. Natanson, Dissoziation von N_2O_4: Wied. Ann. **24**, **454** (1885) und **27**, **606** (1886). — A. Richardson, Zersetzung von N_2O_4 unter teilweiser Entstehung von N_2O_3: Journ. Chem. Soc. **51**, **397**; Chem. News **55**, 135 (1887). — G. Lunge, Verteidigung gegen Ramsay, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 67 (1888). — A. Geuther, Über Stickstoffdioxyd und -trioxyd (Dichte): Ann. der Chemie und Pharm. **245**, 96—99 (1888). — Ramsay, Molekulargewicht von Stickstoffdioxyd und -trioxyd: Journ. Chem. Soc. **53**, 621; Chem. News **57**, 197 (1888); Diese Zeitschr. **5**, 221 (1890); Chem. News **61**, 91 (1890). — Ramsay, Molekulargewicht, Schmelzwärme und Gefrierpunktserniedrigung von Stickstoffdioxyd. Molekulargewicht von Trioxyd: Journ. Chem. Soc. **57**, 590 (1890). — Cundall, Dissoziation des flüssigen Stickstoffperoxyds: Chem. News **64**, 270; Journ. Chem. Soc. **59**, 1076 (1891). — W. Ostwald, Dissoziation flüssigen Stickstoffperoxyds: Chem. News **65**, 83 (1892); Journ. Chem. Soc. **61**, 242 (1892). — Lunge und Porschnew, Nichtexistenz von gasförmigem Stickstofftrioxyd: Zeitschr. f. anorg. Chemie **7**, 209 (1894). — Ramsay und Cundall, Über Stickstoffdioxyd: Journ. Chem. Soc. **67**, 672 (1895). — Dixon und Peterkin, Stickstofftrioxyd existiert doch gasförmig (es werden aber keine Zahlen angeführt): Proc. Chem. Soc. **15**, 115 (1899).

Der erste, der die Frage nach der Natur des sogenannten Stickstofftrioxyds mit eingehenderm Verständnis aufnahm, war der Schwabe Chr. Fr. Schönbein. Er zeigte[1]) im Jahre 1852, „dass die vorgebliche salpetrige Säure sich wie die Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit verhält. Man darf sich daher nicht wundern, dass alle Reaktionen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (1) **55**, 130.

von Stickstofftrioxyd gerade so sind, wie sie ein blosses Gemenge von Stickstoffdioxyd und Stickstoffoxyd zeigen würde.“ Péligots Behauptung, dass aus Stickstoffdioxyd und Wasser nur Salpetersäure und Stickoxyd entständen, hat er durch die rasch oxydierenden Wirkungen einer aus Stickstoffdioxyd und Wasser bereiteten Flüssigkeit widerlegt. So fand er, dass durch sie aus Jodkalium Jod freigemacht und Schwefeldioxyd sehr rasch zu Schwefelsäure oxydiert wird, was reine und selbst mässig konzentrierte Salpetersäure nicht tut.

Erst in den sechziger Jahren wurden weitere tatsächliche Fortschritte gemacht. So ergaben die Forschungen von Pelouze[1], dass bei Gegenwart von zu viel Wasser Stickstoffdioxyd durch Schwefeldioxyd bis zu Stickstoffoxydul reduziert wird. R. Weber[2]) widerlegte, wie schon erwähnt, die Ansicht Péligots von der Oxydation des Schwefeldioxyds durch Salpetersäure. Der Gegenbeweis bestand darin, dass Schwefeldioxyd durch eine etwa 2 % starke Salpetersäure bei 40° durchgeleitet wurde, wobei nur höchst wenig Schwefeldioxyd absorbiert und ein zugesetztes Baryumsalz nur ganz langsam ausgefällt wurde.

Weber sagt ausdrücklich, wenn Péligots Theorie richtig wäre, müsste diese 2 % starke Säure bei 40° das Schwefeldioxyd rasch in Schwefelsäure umwandeln, ein Beweis, dass ihm eine Bedingung notwendig erschien, die späterhin Ostwald für rasch verlaufende katalytisch beeinflusste Reaktionen aufstellte: Wenn eine Reaktion unter dem Einfluss eines Katalysators unmessbar rasch verläuft, so müssen zur Erklärung des Prozesses angenommene Zwischenreaktionen ebenfalls unmessbar rasch verlaufen. Darauf, dass auch HNO_3 in den Kammern nicht oder nur in kleiner Menge vorkommt, ist später Lunge eingegangen.

Weber bestätigte Schönbeins Beobachtung, dass die aus Stickstoffdioxyd und Wasser bereitete Flüssigkeit andere Eigenschaften habe, als die reine Salpetersäure, und fand, dass sie selbst nach dem Kochen noch aus Jodkalium Jod ausscheidet. Er schrieb die auffallenden Eigenschaften freier salpetriger Säure zu. Darauf gründete er seine Theorie, die gasförmiges Stickstofftrioxyd als Zwischenstoff annimmt. Schwefeldioxyd reduziere die salpetrige Säure zu Stickoxyd, was sich wieder mit Luft zu Stickstoffdioxyd vereinigt. Dies tritt mit Stickoxyd zu Stickstofftrioxyd zusammen, was wieder in den Prozess eingeht.

Etwa entstehende Salpetersäure wird, wie er ebenfalls nachwies,

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **60, 162 (1860).**

[2]) Zeitschr. f. **Chemie 9, (N. F.) 2, 329 (1866).**

bei Anwesenheit von viel Wasser nur sehr langsam reduziert. Da jedoch in der Kammer eine stark schwefelsaure Lösung vorhanden ist, so untersuchte Weber zunächst die Wirkung von Schwefeldioxyd auf Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Er kam zu Ergebnissen, die im folgenden kurz dargestellt sind:

Gemische von zwei Teilen reiner Salpetersäure mit zehn Teilen Schwefelsäure von:

1·360 spez. Gew.	in der Kälte von SO_2 unverändert,
1·395	blau,
1·530	grün,
1·630	gelb,
1·74	prachtvoll violett.

Bei lang andauernder Einwirkung von Schwefeldioxyd werden alle diese Säuren unter Stickoxydentwicklung farblos (spätere Untersuchungen ergaben auch kleine Mengen Stickstoffoxydul). Das Wasser dient im Prozess nach Weber mehr zur Schwefelsäurehydratbildung, als zur Bildung von Salpetersäure. Hierdurch befähigt es das Schwefeldioxyd zum Oxydiertwerden, wie man sieht, eine hypothetische Rolle, die von Weber auch ausdrücklich als solche bezeichnet wird. R. Webers Untersuchungen siehe:

Journ. f. prakt. Chemie **85**, 423. Auch Dingl. polyt. Journ. **166**, 59 (1862): Reindarstellung und Analyse von $HSNO_5$. — Dingl. polyt. Journ. **167**, 453 (1863): Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in verschieden konzentrierten Schwefelsäuren. Destillierbarkeit der Lösung. — Pogg. Ann. **123**, 333 (1864): Verbindungen von Schwefelsäure mit Nitrosylchlorid, Stickstoffdioxyd und -trioxyd. — Wagners Jahresber. **10**, 157 (1864): Analyse von $HSNO_5$. — Zeitschr. f. Chemie **9**, N. F. **2**, 726 (1866): Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in verschieden konzentrierten Schwefelsäuren. — Zeitschr. f. Chem. **9**, N. F. **2**, 329 (1866): Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Salpetersäure-Schwefelsäure-Wassergemische. — Pogg. Ann. **127**, 543; auch Dingl. polyt. Journal **181**, 297 (1866): Theorie des Bleikammerprozesses. — Journ. f. prakt. Chem. **100**, 37 (1867): Einwirkung von Schwefeldioxyd auf salpetrige, Salpetersäure oder Nitrosylschwefelsäure. — Pogg. Ann. **130**, 277 (1867): Einwirkung von Schwefeldioxyd auf salpetrige Säure, die in Wasser oder Schwefelsäure gelöst. Beiträge zur Theorie. — Wagners Jahresbericht **13**, 166; auch Pogg. Ann. **130**, 329 (1867): Theorie des Bleikammerprozesses. — Dingl. polyt. Journ. **184**, 246 (1867): Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Stickoxyd. — Verbindungen von H_2SO_4 mit HNO_3, Darstellung, Eigenschaften und Analyse von $HSNO_5$: Pogg. Ann. 142, 602. Wagners Jahresbericht **17**, 1871.

Weber untersuchte auch die Wirkung von Stickoxyd auf Schwefeldioxyd und fand, dass ein Gemisch von 150 ccm $NO + 75$ ccm SO_2 $+ 4$ ccm H_2O in zehn Tagen eine Kontraktion auf 130 ccm ergab. Pelouze (loc. cit.) dagegen hatte angegeben, dass $2NO + SO_2 +$ wenig

Wasser in wenigen Stunden quantitativ Stickstoffoxydul gebe. Letzteres Gas konnte Weber auch nachweisen, wenn er Schwefeldioxyd in sehr verdünnte, wässerige salpetrige Säure, sehr verdünnte wässerige Salpetersäure oder in eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1·5 einleitete. Ist die Salpetersäure konzentrierter als 1 (1·25 spezifisches Gewicht): $5H_2O$, so tritt NO auf. Gemische von Salpetersäure mit Schwefelsäure geben mit Schwefeldioxyd Stickoxyd, ausser wenn die Konzentration der Schwefelsäure der der englischen nahekommt. In diesem Fall entstand die violette Flüssigkeit, die mit Schwefeldioxyd zusammen haltbar ist. Darin, dass nur Stickstoffdioxyd, aber kein Trioxyd in der Kammeratmosphäre vorhanden sei, trat Weber Péligot entgegen, brachte aber keinen triftigen Beweis dafür bei. Wie man sieht, wies er der Nitrosylschwefelsäure keine wesentliche Rolle zu, er erklärte, gerade um das Auftreten dieses Nebenproduktes zu verhüten, müsse Wasser anwesend sein, eine Ansicht, die auf feste Nitrosylschwefelsäure bezogen auf Grund seiner Versuche über die Zersetzlichkeit dieser Verbindung völlig berechtigt ist. Anlässlich der Dynamik der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure sind diese Versuche einigermassen wichtig.

Cl. Winkler[1]) stellte 1867 Untersuchungen an über die Wirkung von Stickstoffdioxyd auf Schwefelsäure und schrieb dem Stickstoffdioxyd einen weit grössern Einfluss zu, als dem Trioxyd. Nach seiner Ansicht entsteht aus Luft und Stickoxyd in der Kammer vor allem Stickstoffdioxyd, was mit Wasserdampf und Schwefeldioxyd sich zu Nitrosylschwefelsäure vereinigt, die als weisser Nebel in die wässerige und heisse Kammersäure herabsinkt, um daselbst ihre salpetrige Säure in Gasform abzugeben. Er wies tatsächlich auch nach, dass aus Schwefeldioxyd, Stickstoffdioxyd und wenig Wasser feste Nitrosylschwefelsäure entsteht und, was schon Döbereiner[2]) bemerkt hatte, dass Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst nicht durch Temperaturerhöhung, wohl aber durch Verdünnung mit Wasser zersetzt werden kann.

Obwohl die Zusammensetzung der Kammergase nicht genau bekannt war, so konnte man doch immerhin zum Teil von den von Winkler angenommenen Reaktionen sagen, dass sie stattfinden mussten, da ihr Auftreten bei ähnlichen, wie Kammerbedingungen nachgewiesen und

[1]) **Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac-Apparaten 1867. — Verbindungen von Stickstoffdioxyd mit Schwefelsäure siehe Wagners Jahresbericht 13, 174 (1867); Zeitschr. f. Chemie 12, N. F. 5, 715 (1869).**

[2]) **Schweigg. Journ. f. Chemie und Physik 8, 239 (1813).**

reichliches Vorkommen von NO_2 in den Kammern von ihrer Farbe her bekannt war. Nur die Annahme von Nitrosylschwefelsäure als solcher (d. h. im festen Zustand) konnte beanstandet werden. Die angegebenen Reaktionen als die vorwiegenden zu bezeichnen, war, so sehr sie zum Teil durch neuere Untersuchungen in ihrer Existenz bestätigt wurden, doch wegen unzureichender Begründung nicht zulässig.

Einen weitern Fortschritt machte die Erforschung der Vorgänge erst gelegentlich der Einführung des Gloverturms, die man in Deutschland vorwiegend Lunges Bemühungen zu danken hat. Zwar hatte Cl. Winkler schon 1867 darauf hingewiesen, dass die Nitrose aus dem Gay-Lussacturm durch heisses Schwefeldioxyd denitriert werden könne, doch hatte der Vorschlag keine Ausführung zur Folge. Die Bedenken gegen die Denitrierung im Gloverturm waren anfangs sehr gross und haben zu einer Reihe von Untersuchungen geführt, deren Endergebnis das war, dass die Denitrierung auf diese Weise am rationellsten vor sich geht, dass sie besseres leistet, als die alten Verfahren, wie Denitrierung durch Verdünnung mit heissem Wasser, Dampf oder beiden zugleich. Zur Literatur über das Gloververfahren vergl.:

Über ausführliche Beschreibung der Methoden und Apparate zur Denitrierung: siehe Fr. Bode, Preisschrift: Über den Gloverturm 1876. Auszug hieraus: Dingl. polyt. Journ. **223** und **225**, 278. 376. **474**. **570** (1877). — Über die Diskussion für und wider das Gloververfahren siehe 1871: G. Lunge, Empfehlung des Gloverturms: Wagners Jahresbericht **17**, 221; auch Dingl. polyt. Journ. 201, 341. — Fr. Bode, Gegen den Gloverturm bei Stufkiesöfen: Dingl. polyt. Journ. **202**, 448. — G. Lunge, Empfehlung des Gloverturms als gleichzeitige Konzentrationsanlage: Dingl. polyt. Journ. **202**, 532. — **1872**: Fr. Vorster, Das Gloververfahren als Ursache grosser Verluste an Stickstoffoxyden: Dingl. polyt. Journ. 213, 411. 506 und Kuhlmann, vgl. Hasenclever in Hofmanns Amtl. Ber. **1**, 174; auch Dingl. polyt. Journ. **211**, 24; im Auszug: Chem. Centralblatt **1874**, 94. — **1875**: G. Lunge, Kritik von Vorsters Arbeit: Dingl. polyt. Journ. **215**, 56; **216**, 179; auch MacCulloch 1873; Chem. News **27**, **135**. — Widerlegung durch Glover, ebenda **152**; durch Lunge 162. — **1877**: G. Lunge, Nachweis der Brauchbarkeit des Gloverturms: Dingl. polyt. Journ. **225**, 474. 570; auch Ber. d. d. chem. Ges. **10**, **1432** und Fr. Bode, Konzentration und Denitrierung der Kammersäure im Gloverturm: Dingl. polyt. Journ. **225**, 376. — **1878**: F. Hurter, Verteidigung von Vorsters Ansichten gegen Lunge: Dingl. polyt. Journ. **227**, 465. 563. — G. Lunge, Widerlegung Hurters: Dingl. polyt. Journ. **228**, 70. 152. 545. — Fr. Bode **1880**: für den Gloverturm: Dingl. polyt. Journ. **237**, **305**.

Der Hauptvorwurf, den man dem Gloververfahren machte, war, dass dabei nicht unbeträchtliche Mengen von Stickstoffoxyden in Stickstoffoxydul und selbst in Stickstoff übergeführt und so dem Prozess entzogen würden. Diese von Vorster und Kuhlmann aufgestellte Behauptung fusste auf Versuchen dieser Forscher, die bei ganz andern,

als Bleikammerbedingungen, angestellt worden waren. Hierauf wies Lunge hin und zeigte durch eine Reihe von Untersuchungen, dass unter den Bedingungen der Kammern, speziell was Temperatur und Konzentration der Schwefelsäure anbetrifft, und auch unter den Bedingungen des Gloverturms keine störenden Mengen von Stickstoffoxyden weiter als bis zu Stickoxyd reduziert werden[1]). Es wurden Gemenge von Schwefeldioxyd und Stickoxyd mit verschieden konzentrierten Schwefelsäuren oder mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen in Berührung gebracht und die nach Beendigung der Kontraktion zurückbleibenden Gase analysiert. Die Analysenmethode war insofern nicht ganz einwandfrei, als zur Entfernung der Stickstoffsäuren eine befeuchtete Kalikugel diente, die zugleich das Schwefeldioxyd aufnehmen sollte. Es muss einmal schon durch Einwirkung von Kali auf Stickoxyd nach Emich[2]) Stickstoffoxydul entstehen, und ferner wird die gleichzeitige Einwirkung von Stickstoffoxyden und Schwefeldioxyd auf die Kalikugel zu komplexen Schwefelstickstoffsäuren führen, deren Salze unter Abgabe von Stickoxydul zerfallen[3]). Die Mengen des Stickstoffoxyduls sind also zu hoch bestimmt und wohl unregelmässig infolge verschiedener Befeuchtung und verschiedener Einwirkungsdauer des Kalis. In der Tat sind die übrigens nur etwa 2 % (von Schwefelsäure 1·32 spezifischem Gewicht aufwärts) betragenden Stickstoffoxydulmengen nicht mit steigender Schwefelsäurekonzentration in fortwährender Abnahme begriffen, sondern schwanken unregelmässig. Immerhin genügen die Angaben völlig zur Widerlegung jedes auf angebliche Stickstoffoxydulbildung gestützten Angriffs gegen den Gloverturm.

Im Jahre 1882 suchte F. Hurter[4]) aus atomistisch-kinetischen Vorstellungen die Tatsachen des Bleikammerprozesses mathematisch abzuleiten. Während seine Differentialgleichung für die Oxydationsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds in den Kammern den Verlauf des Vorgangs mit befriedigender Annäherung darstellt, muss man seine anderweitigen Ableitungen grossenteils ablehnen, da der Prozess damals noch lange nicht ausreichend erforscht und die angewandten Prinzipien zu sehr hypothetischer Natur waren, um eine zur Erforschung

---

[1]) Siehe Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation (2. Aufl.), S. 519—521. Über die folgenden Versuche siehe Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2196 (1881).

[2]) Wiener Monatshefte **13**, 90 (1892). Ich habe diese Beobachtung nachgeprüft und bestätigt gefunden.

[3]) Vergl. u. a. Raschig, Lieb. Ann. **241**, 166 (1887).

[4]) Im Auszug: Dingl. polyt. Journ. **246**, 341. Dynamische Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses. Das Original war mir leider nicht zugänglich.

der Tatsachen brauchbare erfolgreiche mathematische Behandlung zuzulassen.

Ein grosser Fortschritt war es daher, als Lunge und Naef zum ersten Male an arbeitenden Kammersystemen in der Fabrik der Gebrüder Schnorf zu Ütikon am Zürichsee die Temperaturen und die Zusammensetzung der Gase, sowie die Produktion der einzelnen Teile des Systems zu bestimmen suchten[1]). Ähnliche Untersuchungen haben später Hübner[2]) und A. Retter[3]) angestellt. Alle diese Beobachtungen ergaben ähnliche Resultate, von denen ich im folgenden einige Mittelwerte angeben will. Doch sei zunächst noch darauf hingewiesen, dass die Analysenmethode, wie sie damals angewandt wurde, und auch wie sie jetzt gehandhabt wird, durchaus nicht als einwandfrei gelten kann, sondern zum Teil (auf Stickstoffoxyde vor allem, dann auch auf Gesamtsauerstoff und Stickstoff bezogen) falsche Werte ergeben muss.

Nach Lunge[4]) werden die Gase in folgender Weise analysiert. Die Bestimmung der Stickstoffsäuren geschieht, indem die Gase durch drei Waschflaschen mit je 100 ccm norm. Natronlauge in sehr feinen Bläschen durchsteigen, um zuletzt noch durch 100 ccm destilliertes Wasser geführt zu werden. Man gibt dann alle Absorptionsflüssigkeiten zusammen, spült mit Wasser nach und bestimmt die Gesamtazidität durch Titration mit norm. Schwefelsäure. Den Gesamtstickstoffgehalt erhält man durch Oxydation der Lösung mit Permanganat, darauffolgende Reduktion der entstandenen Salpetersäure durch Ferrosulfat und Titration des Restes mit Permanganat.

Da die Gase zweifellos Stickstoffdioxyd und Schwefeldioxyd enthalten, so resultieren auf diese Weise die Produkte der Einwirkung von Sauerstoff und Schwefeldioxyd auf eine stark alkalische Lösung von Nitrat und wenig Nitrit. Es sind dies Salze der Schwefelstickstoffsäuren, Sulfat, vielleicht auch noch Sulfit und ferner Stickstoffoxydul, denn ein Teil der Natronlauge wird Nitrilosulfonat bilden und andere Salze (siehe Raschig, loc. cit.), die sich unter Abgabe von Stickstoffoxydul zersetzen. Zuletzt wird der Hauptsache nach ein Gemisch von Nitrilosulfonat, Hydroxylaminmonosulfonat, Amidosulfonat, Sulfat und vielleicht auch noch Sulfit in der Lösung bleiben. Ob letzteres zurückbleibt, wird von dem Sauerstoffgehalt der Gase und manchen zufälligen Umständen, Verunreinigungen und dergleichen, die die Geschwindigkeit

[1]) Chemische Industrie 1884, 5—19; Dingl. polyt. Journ. 252, 169.

[2]) Freiberg, Fischers Jahresbericht 1890, 452.

[3]) Hamburg, Zeitschr. f. angew. Chemie 1891, 4.

[4]) Taschenbuch für Sodafabrikation (3. Aufl.) 1900.

beeinflussen, abhängen. Man wird also zu wenig Stickstoffoxyde, nicht genau die richtige Gesamtsäure (zum Teil auch wegen der mehrbasischen Natur der beregten Säuren, zum Teil infolge von Stickstoffoxydulbildung) und zu viel Stickstoff finden. Letzterer wird aber noch mehr vergrössert durch die Oxydation des entstandenen Natriumsulfits. Hierdurch wird zugleich der Sauerstoff zu klein gefunden. Auf diesen Fehler, der von Oxydation herrührt, hat schon Lunge selbst hingewiesen.

Die ältere Analysenmethode, die Lunge und Naef bei ihren Untersuchungen diente, bestand darin, dass die Gase durch konzentrierte Schwefelsäure gesaugt wurden und dann noch eine Flasche mit angesäuertem Permanganat oder mehrere derartige Röhren passierten. In der Schwefelsäure ergab Titration mit Permanganat verbunden mit einer nitrometrischen Bestimmung des Gesamtstickstoffs die Mengen von „Stickstofftrioxyd" und Stickoxyd. Im Permanganat am Ende des Absorptionsapparats fand man das Stickoxyd durch Zurücktitrieren.

Hier wird die Zusammensetzung der Gase in Beziehung auf die Stickstoffoxyde ebenfalls falsch bestimmt. Saugt man nämlich ein Gemisch von Luft, Schwefeldioxyd und Stickstoffdioxyd und eventuell auch Stickoxyd durch Schwefelsäure, so entsteht eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die die Vereinigung des nachkommenden Schwefeldioxyds mit ebenfalls nachkommendem Sauerstoff katalysiert. Handversuche ergaben mir indes, dass die Menge hierdurch gebildeter Schwefelsäure selbst nach mehrern Stunden nicht gross ist. Etwa aus dem Stickstoffdioxyd entstehende Salpetersäure jedoch wird vom Schwefeldioxyd zu Nitrosylschwefelsäure sehr rasch reduziert. Es entsteht also eine Lösung von Schwefeldioxyd und Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure. Dabei ist die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in konzentrierter Schwefelsäure nach Dunn[1]) etwa $^2/_3$ so gross, als in reinem Wasser, so dass dieser Fehler, soweit das Schwefeldioxyd nicht katalytisch oxydiert wird, ziemlich schwer ins Gewicht fällt. Durchleiten von Stickstoff oder Luft durch die so erhaltene Säure würde auch nicht viel bessern, denn eine sauerstoffreichere Flüssigkeit, als Nitrosylschwefelsäurelösung kann unter diesen Umständen nicht erhalten werden, daher man über das Vorwalten von NO oder NO_2 durchaus nichts schliessen könnte. Auch wird die Reduktion des sauren Permanganats am Ende des Absorptionsapparats zum Teil wenigstens auf Schwefeldioxyd oder vielleicht auch auf Stickstoffdioxyd zurückzuführen

[1]) Chem. News **43**, 121 (1881) und **45**, 270 (1882).

sein, das als Stickoxyd durch das Schwefeldioxyd der Nitrosylschwefelsäure entzogen wurde. Es ergibt sich daraus, dass man eine Zusammensetzung findet, bei der Stickstoff und Stickstoffoxyde einen zu hohen Wert zeigen, und von letztern vor allem das Stickoxyd selbst. Sauerstoff wird zu wenig gefunden.

Durch diese Fehler wird auch die merkwürdige Tatsache erklärt, dass sich in den Gasen z. B. neben 0·08 % Stickoxyd 5·15 % Sauerstoff befinden. Die Methoden werden voraussichtlich für den Betrieb ihren Wert bewahren, da es sich ja hier nur um die Konstanterhaltung bestimmter empirisch festgestellter Grössen handelt. Ob diese Grössen eine einfache wissenschaftliche Deutung zulassen oder nicht, bleibt für den Betrieb ohne Belang.

Es erübrigt noch, die Werte zu erwähnen, die für Schwefeldioxyd gefunden wurden. Sie behalten völlig ihre Bedeutung, da sie mit Baryumchlorid bestimmt sind.

Die Frage, ob Stickstoffdioxyd oder „-trioxyd" in der Kammer vorwiegt, muss also infolge der erwähnten Mängel der Analyse wieder als unbeantwortet gelten.

Ein Auffangen der Gase in angesäuertem Permanganat mit nachfolgender Gesamtstickstoffbestimmung und Subtraktion des zu gleicher Zeit für sich bestimmten Schwefeldioxyds von der Abnahme des Permanganattiters würde meines Erachtens vielleicht eine auch technisch brauchbare Methode zur Bestimmung von Stickoxyd neben Stickstoffdioxyd in den Schwefeldioxyd enthaltenden Kammergasen abgeben. In den folgenden Gasanalysen sind also die erwähnten Fehler zu berücksichtigen. Retter und Hübner haben nahezu dieselben Methoden benutzt, so dass ihre Untersuchungen ebenfalls damit behaftet sind.

Es ist aber bei der Gleichförmigkeit der Fehler und dem ungleichen Einfluss, den sie auf die einzelnen Bestandteile haben, doch möglich, eine Anzahl brauchbarer Schlüsse aus ihnen zu ziehen. Dem erwähnten Werk Lunges entnehme ich folgende Angaben.

Das Gasgemenge, das in die Kammern eintritt, enthält im allgemeinen 11—13 % Sauerstoff und etwa 8 % Schwefeldioxyd. Weniger als 6 % Schwefeldioxyd anzuwenden, ist nicht rätlich.

Die Temperaturen sind rund etwa folgende:

Gloverturm	Flüssigkeit	120—140°
	Gase	80—120°
I. Kammer		53—76°
II. Kammer		32—57°
III. Kammer		19—53°
Wenn Aussenluft		9—12°

Im allgemeinen ist in der Mitte der Kammern die Konzentration des Schwefeldioxyds grösser als aussen, wiewohl die Mischung rasch zu erfolgen scheint. Es wird also im Innern der Kammer nicht so viel Säure gebildet. Durch Lunge und Naefs Untersuchungen fallen die Theorien, die den Schwefelsäurebildungsprozess vorwiegend an die Decke (Mactear) oder an den Boden der Kammer (H. A. Smith) verlegen. Da die Temperatur im Innern der Kammer höher ist, als an den Wänden und an der Decke, so muss, worauf Abraham[1]) hinwies, der Weg der Gase einem Aufsteigen in der Mitte der Kammer und Herabsinken an den Wänden und zugleich einem vorwärtstreibenden Zug, also annähernd einer Schraubenlinie entsprechen. Die entstehende Schwefelsäure schlägt sich in Form eines so äusserst feinen Nebels nieder, dass Tropftische, über die in geringem Abstand ein grösserer Deckel aufgehängt ist, ebensoviel Säure auffangen, wie ganz unbedeckte. Der Umstand, dass die Gase in der Mitte der Kammer weniger Säure erzeugen, scheint darauf hinzudeuten, zusammen mit einigen andern Tatsachen, dass in dieser Mittelgegend ein Temperaturoptimum (das einstweilen noch als ganz hypothetisch angesehen werden muss) überschritten wird. Weitern Faktoren, die hier ins Spiel kommen, werden wir im folgenden begegnen.

Ähnliche Untersuchungen, wie Lunge und Naef, Retter und Hübner hat auch Mactear[2]) gemacht. Er gibt für die Säureproduktion in den einzelnen Teilen eines Systems als Durchschnittswerte die Zahlen an:

Kammer	Säureproduktion tons	H_2SO_4 darin tons	H_2O-Überschuss tons	% der Produktion
1.	23·52	19·89	3·63	32·20
2.	22·59	18·68	3·91	30·26
3.	20·35	14·89	5·46	24·11
4.	10·23	4·35	5·88	7·04
5.	5·84	3·09	2·75	5·00
6.	2·19	0·86	1·33	1·39

Sie sind von denen von Lunge und Naef nicht sehr verschieden.

Durch diese Zahlen waren Bedingungen gegeben, denen jede neu aufgestellte Theorie Rechnung zu tragen hatte. Der erste erfolgreiche Versuch, eine solche Theorie zu konstruieren, die mehr tatsächliche Grundlagen hatte, als die frühern, war der Lunges[3]). Die Grundidee ist im folgenden wiedergegeben:

[1]) Dingl. polyt. Journ. **245**, 216 (1882).
[2]) Journ. Soc. Chem. Industry 1884, 224.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1391 (1885).

„Das Schwefeldioxyd tritt unmittelbar mit Stickstofftrioxyd, Sauerstoff und wenig Wasser zu Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche nebelförmig in der Kammer schwebt; beim Zusammentreffen mit mehr Wasser, welches ebenfalls als Nebel in der Kammer verteilt ist, grossenteils vermutlich, wenn nicht ganz, in Form von verdünnter Schwefelsäure, zerlegt sich die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die zu Boden sinkt, und Stickstofftrioxyd, welches von neuem wirken kann. Es ist also nicht, wie die bisher allgemein herrschende Ansicht lautet, das Stickoxyd, sondern das Salpetrigsäureanhydrid, welches als Sauerstoffüberträger in der Bleikammer fungiert.“

Wie man sieht, widersprach die neue Theorie keineswegs den gestellten Bedingungen, doch war noch immer ein grosser Teil davon Hypothese. So vor allem der Anfang. Die Annahme, dass Nitrosylschwefelsäureschnee als solcher in der Kammer als Nebel verteilt sei, konnte damals unmöglich als bewiesen angesehen werden. Was bewiesen war, das war, dass in der Kammer auf Tropftischen im Innern eine stickstoffreichere Säure sich niederschlug, als an den Wänden oder am Boden der Kammer. Darüber, ob das „unmittelbar“ nur die grosse Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Stickoxyd, Wasser, Sauerstoff und Schwefeldioxyd ausdrücken oder die Annahme weiterer Zwischenstufen ausschliessen sollte, gibt die Angabe Auskunft, dass keine Oxydation und Reduktion, sondern Kondensation und Spaltung vorliegen. In dieser Form ist die Theorie entschieden beanstandet worden. Es ist nämlich eine Kondensation so verwickelter Natur, die zugleich unmessbar rasch verläuft, nach Analogie anderer Vorgänge wenig wahrscheinlich. Freilich kennen wir auch Vorgänge, wie z. B. die Oxydation von Stickoxyd zu -dioxyd, die, obwohl nach der Theorie von dritter Ordnung, doch unmessbar rasch verläuft. Man wird daher diesem Gegengrund nicht allzu grosses Gewicht beilegen dürfen. Ferner aber war sowohl Stickstoffdioxyd als auch Sauerstoff in der Kammeratmosphäre gefunden worden, und die Untersuchungen Lunges, die beweisen sollten, dass Stickoxyd in Gegenwart von Sauerstoff und starker Schwefelsäure sich nur bis zu Stickstofftrioxyd oxydiere, sowie seine Belege für die Existenz von Stickstofftrioxyd im Gaszustand mussten als unzureichend bezeichnet werden[1]).

Auch die zweite Hälfte der Theorie, die gasförmiges Stickstofftrioxyd annahm, musste so lange als unbewiesen gelten, als dessen Existenz nicht sichergestellt war. Diese Schwierigkeit ist von Lunge

[1]) Hierüber siehe besonders Dingl. polyt. Journ. **233**, 63 (1879).

gewürdigt worden, und er zeigte, dass man auch ohne die Annahme gasförmigen Trioxyds auskommt, allerdings auf Kosten der Einfachheit seiner Theorie; er sagt selbst, dass es auffallend wäre, wenn die Gase in der Kammer gewissermassen von selbst immer genau die gleiche Molenzahl Stickoxyd und Stickstoffdioxyd enthielten. Wie sich der Befund aus seiner Analysenmethode erklärt, wurde schon erwähnt.

Zum Beweis der Lungeschen Theorie fehlten also, wenn wir zusammenfassen, vor allem drei Stücke: einmal der Nachweis, dass feste Nitrosylschwefelsäure das erste ist, was sich aus dem Schwefeldioxyd bildet, ferner der Nachweis, dass kein wesentlicher Anteil Stickoxyd in der Kammer Stickstoffdioxyd bildet oder als Stickstoffdioxyd einen Überschuss über die empirische Zusammensetzung $NO + NO_2$ bildet, und vor allem ein Beleg dafür, dass die Hauptmenge der Schwefelsäure auf dem angegebenen Wege produziert wird. Als ein Fortschritt muss es bezeichnet werden, dass Lunge nachwies, dass ein Teil des Stickstoffs, der in den Prozess zurückkehrt, durch Hydrolyse aus Nitrosylschwefelsäurelösung freigemacht wird, was de la Provostaye angenommen, aber nicht bewiesen hatte. Man wird Lunge Recht geben, wenn er die Schemata aufstellte, die dies ausdrücken:

1. $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2NO_2.SO_3H$
2. $2SO_3H.NO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$.

Wären sie nicht als die Reaktionen bezeichnet worden, die die produktivsten des Systems seien, so hätte man nichts gegen sie einwenden können. Dass die beiden Stufen der Reaktion ebenso, wie die Gesamtreaktion unmessbar rasch vor sich gehen, scheint stillschweigend als selbstverständlich angenommen worden zu sein. Es war ja auch experimentell schon längst, wiewohl nur ganz qualitativ bewiesen worden. Ich erinnere nur an den bekannten Vorlesungsversuch und an die durch Rammelsberg[1]) Weber und Lunge angegebene rasche Zersetzbarkeit der Nitrosylschwefelsäure durch Wasser. Doch hatte auch diese Annahme noch einen wunden Punkt: Es war noch nicht untersucht, wie weit schwefelsaure Lösungen von Nitrosylschwefelsäure unter Kammerbedingungen (Konzentration und Temperatur) durch Konzentrationsverschiedenheiten in der Kammer zersetzt werden. Dies ist der Punkt, wo ich später mit einer kleinen Untersuchung eingesetzt habe. Lunge hat selbst über die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure mehrfach gearbeitet[2]).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 310 (1872).

[2]) Dingl. polyt. Journ. **233**, 155 (1879); Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 488 (1882); **18**, 1384 (1885). — Lunge, Zaloziecki und Marchlewski, Zeitschr. f. angew.

Lunges Theorie entsprach einigermassen frühern Theorien und hatte vor diesen noch manche Vorzüge, zwei Eigenschaften, die ihr grosse Verbreitung erwirkten. Das Fehlen der erstern Eigenschaft wurde für die Verbreitung einer von Raschig im Jahre 1887 aufgestellten Theorie wohl verhängnisvoller, als ihre andern Mängel. Die neue Theorie[1]) war so völlig neu und eigenartig, dass man sie grösstenteils als fremdartiges Geschöpf bei Seite stehen liess, und erst in neuerer Zeit lässt man ihr mehr Gerechtigkeit widerfahren.

Als Zwischensubstanz wird hier, und das war vor allem neu und unerhört, ein Stoff angenommen, der, wie Lunge sagt, „noch nie von jemand gesehen worden ist, und dessen Darstellbarkeit im freien Zustand Raschig selbst bezweifelt," die Dihydroxylaminsulfosäure, $N(OH)_2 . SO_3H$. Raschig gab die Gleichungen:

a. $N(OH)_3 + H . SO_2 . OH = (OH)_2 . N . SO_2 . OH + H_2O$

b. $(OH)_2 . N . SO_2 . OH + N(OH)_3 = 2 NO + H_2SO_4 + 2 H_2O$

c. $2 NO + O + 3 H_2O = N(OH)_3$.

Sie ergaben sich aus nachstehenden Überlegungen. Raschig hatte festgestellt, dass die Hydroxylgruppen der salpetrigen Säure (als Orthosäure $N(OH)_3$ geschrieben) das Bestreben haben, aus wasserstoffhaltigen organischen und anorganischen Verbindungen besonders reaktionsfähige, nicht allzu elektronegative Wasserstoffatome anzulagern und damit als Wasser auszutreten, wobei sich die Reste einfach kondensieren.

Bei seiner Untersuchung der Schwefelstickstoffverbindungen, die äusserst lesenswert ist, machte er die Wahrnehmung, dass ganz allgemeine Stickstoffverbindungen, die Hydroxyl an Stickstoff gebunden enthalten, die Neigung haben, mit Sulfurylderivaten Kondensationsprodukte zu bilden. Er führt die Fälle an:

$$\begin{array}{l|ll|l} SO_2 . OH & H & OH & \\ SO_2 . OH & H + & OH & \rangle N \rightarrow \\ SO_2 . OH & H & OH & \end{array} \quad \begin{array}{l} SO_2 . OH \\ SO_2 . OH \\ SO_2 . OH \end{array} \rangle N + 3 H_2O$$

3 schweflige Säure + 1 salpetrige Säure Nitrilosulfonsäure

$$\begin{array}{l|ll|l} SO_2 . OH & H & OH & \\ SO_2 . OH & H & OH & \rangle N \rightarrow \\ & & OH & \end{array} \quad \begin{array}{l} SO_2 . OH \\ SO_2 . OH \\ OH \end{array} \rangle N + 2 H_2O$$

2 schweflige Säure + 1 salpetrige Säure Hydroxylamindisulfosäure

---

Chemie **2**, 37 (1891). — Lunge und Weintraub, Zeitschr. f. angew. Chemie **7**, 393 und **18**, 417 (1899).

[1]) Lieb. Ann. **241**, 166.

$$\begin{array}{l} SO_2.OH\,\boxed{H\quad OH} \\ \qquad\qquad\quad OH \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}\!\!>N \rightarrow \begin{array}{l} SO_2.OH \\ OH \\ OH \end{array}\!\!>N + H_2O$$

1 schweflige Säure + 1 salpetrige Säure Dihydroxylaminsulfosäure

Die letztere Verbindung konnte auch in ihren normalen Salzen nicht erhalten werden. Nur ein basisches Kalisalz wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd in schwach alkalische Kaliumnitritlösung dargestellt. Viel Alkali bewirkte Stickoxydulentwicklung, Abwesenheit von Alkali selbst bei guter Eiskühlung Stickoxydentwicklung. Divers und Haga fassen das basische Kalisalz nur als Additionsverbindung (Doppelsalz) auf von 3 Molen Kaliumnitrit auf 1 Mol Kaliumhydroxylamindisulfonat[1]), doch können weder Raschig noch Divers und Haga bis jetzt entscheidende Beweisgründe vorbringen.

Es gelang Raschig, auch die Produkte der Hydrolyse für zwei von diesen Verbindungsreihen anzugeben:

I. $$\begin{array}{l} SO_2.OH \\ SO_2.OH \\ \boxed{SO_2.OH \qquad OH} \end{array}\!\!>N + H \longrightarrow \begin{array}{l} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{array}\!\!>NH + H_2SO_4$$

Nitrilosulfosäure Imidosulfosäure

$$\begin{array}{l} SO_2.OH \\ \boxed{SO_2.OH} \\ \boxed{+\,OH}-H \end{array}\!\!>N-H \longrightarrow SO_2.OH.NH_2 + H_2SO_4$$

Imidosulfosäure Amidosulfosäure

$$\begin{array}{l} \boxed{SO_2.OH}-NH_2 \\ \boxed{+\,OH}-H \end{array} \longrightarrow NH_4.HSO_4$$

Amidosulfosäure Saures Ammoniumsulfat

II. $$\begin{array}{l} SO_2.OH \\ \boxed{SO_2.OH} \\ \quad \boxed{+OH}-H \end{array}\!\!>N-OH \longrightarrow SO_2.OH.NH.OH + H_2SO_4$$

Hydroxylamindisulfosäure Hydroxylaminmonosulfosäure

$$\begin{array}{l} \boxed{SO_2.OH}-NH.OH \\ \boxed{+\,OH}-H \end{array} \longrightarrow NH_3.OH.HSO_4$$

Hydroxylaminmonosulfosäure Hydroxylaminsulfat

Die Produkte aus den (hypothetischen) Dihydroxylaminderivaten gab er an auf Grund eines Analogieschlusses von ganz derselben Art, wie der war, der ihn zu diesen Derivaten selbst geführt hatte.

[1]) Proc. Chem. Soc. **16, 54.**

III. $\boxed{SO_2.OH - NH.OH + OH} - H \longrightarrow NH(OH)_2 + H_2SO_4$

Dihydroxylaminsulfosäure — Dihydroxylamin

$NH.O\boxed{H.OH} \longrightarrow NOH + H_2O$

Dihydroxylamin — Untersalpetrige Säure

$2NOH \longrightarrow N_2O + H_2O$

Untersalpetrige Säure — Stickoxydul

Anstatt der angeführten Zwischenstufen erhält man unmittelbar Stickoxydul. Raschig nimmt an, dass diese hypothetische Dihydroxylaminsulfosäure, wenn sie in saurer Lösung in Gegenwart von überschüssiger salpetriger Säure entsteht, sofort damit nach der folgenden Gleichung reagiert:

$$N(OH)_3 + (OH)_2.N.SO_3H = 2NO + H_2SO_4 + 2H_2O.$$

Die Stickoxydentwicklung soll also auch nach Raschig von der Spaltung von Kondensationsprodukten, nicht von Reduktion herrühren. Die Theorie vermeidet polymolekulare Reaktionen besser, als die Lunges, was ihr vor dieser Vorzüge gibt, sie fällt aber infolge mehrerer Unzulässigkeiten. Es sind diese, worauf Lunge in seinen Kritiken zum Teil hinwies[1]) die nachstehenden: 1. existiert Dihydroxylaminsulfosäure frei und in Salzen schon in wässerigen Lösungen nicht nachweisbar; 2. ist auch die Reaktion mit salpetriger Säure eine formale Annahme, die durch Geschwindigkeitsmessungen oder Koppelungen nicht gestützt ist; 3. sind die Schwefelstickstoffsäuren im allgemeinen neben starken Säuren äusserst unbeständig, und 4. hat Raschig seine Versuche nicht bei Bleikammerbedingungen, was Schwefelsäurekonzentration und Temperatur betrifft, ausgeführt.

Von allen diesen Gründen ist nur der letzte einigermassen massgebend.

Zugunsten der Theorie liesse sich aber manches anführen, was Raschig selbst nicht angegeben hat; vor allem, dass die Schwefelstickstoffsäuren, je näher sie der Nitrosylschwefelsäure kommen, um so beständiger werden gegen konzentrierte Schwefelsäure. In erster Linie denke ich hier an die Nitrosodisulfosäure, $NO(SO_3H)_2$. Hiervon später. Ausserdem gibt es zu der Reaktion zwischen Dihydroxylaminderivaten (bezw. HNO, nascierendes N_2O) und salpetriger Säure, die zu Stickoxyd führen soll, mehrere Analogien. So hat Angelo Angeli[2]) beobachtet,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 67 u. 3223 (1888). Raschigs Antwort: Lieb. Ann. **248**, 123. [2]) Angelo Angeli und Francesco Angelico, Über Nitrohydroxylaminsäure: Gazz. chim. ital. **30**, I, 593—595 (1900); Atti d. Reale Acc. d. Linc. Roma (5) **10**, II, 158—161; Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1896, Ref. 553.

dass die Salze der Nitrohydroxylaminsäure $O{=}N{=}N{-}OH$ mit Säuren
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OH$

zusammengebracht, anstatt freier Nitrohydroxylaminsäure fast quantitativ Stickoxyd geben. Dabei kann man die Säure rein formal als $HNO + HNO_2$ ansehen, und möglicherweise zerfällt sie auch im Moment der Entstehung in diese beiden Stoffe, die dann (ganz übereinstimmend mit der von **Raschig** postulierten Reaktion der Dihydroxylaminderivate) unter Bildung von Stickoxyd reagieren. Ferner hat **Raschigs** Theorie den Vorzug vor der **Lunges**, dass sie lauter ganz einfache Reaktionen umfasst, und vom Einfluss eines Überschusses des einen oder andern Bestandteils besser Rechenschaft gibt. Denn während **Lunge** hierfür einfache Bruttogleichungen angab mit den einfachsten Molekularkoeffizienten, die nur qualitativ ein Bild geben, hat **Raschig** alle Fälle von dem einen Prinzip aus abgeleitet, dass die Stickstoffverbindungen, die Hydroxyl an Stickstoff gebunden enthalten, mit Sulfurylabkömmlingen unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte liefern, die durch Hydrolyse in Schwefelsäure und eine tiefere Oxydationsstufe des Stickstoffs zerfallen. **Raschig** führt selbst noch zugunsten seiner Theorie an, dass sie fast genau auf die Konzentration der Schwefelsäure führe, die man in der Praxis als die geeignetste erkannt hat. In der Tat entspricht Gleichung (a) und (b) einer Schwefelsäure von 64%, das ist $H_2SO_4 + 3H_2O$. Dies ist der Grund, warum er nicht das Operieren mit $HNO_2(OH{-}NO)$ dem mit $N(OH)_3$ vorzieht. Ersteres würde nämlich, statt auf $(OH)_2.N.SO_3H$ auf $NO.SO_3H$ (Nitrososulfosäure) führen, ein Anhydrid der Dihydroxylaminsulfosäure, was, wie er meint, vielleicht weniger gesucht erscheinen möchte. Ich will später zeigen, wie ich von ganz anderer Seite auf Ähnliches gekommen bin. Wie mir scheint, ist das einzige, was man **Raschigs** Theorie mit Recht vorwerfen kann das, dass er seine Versuche nicht in den konzentrierten Schwefelsäuren, wie sie in der Bleikammer auftreten, und bei den betreffenden Temperaturen ausgeführt, sowie dass er den angegebenen Weg als den bezeichnet hat, den der Prozess vorwiegend gehe. Diese zwei Punkte hätten schärferer Belege bedurft. Man muss ausserdem in Betracht ziehen, dass Nitrosylschwefelsäure, die nachweislich, was man damals schon wusste, überall in der Kammer vorkommt, wohl zum Teil die Stelle der salpetrigen Säure zu vertreten hätte. **Raschig** ist auf diesen Punkt nicht eingegangen.

Wir müssen uns nun noch mit den weitern Arbeiten befassen, die für die Entwicklung der Theorie des Prozesses Wichtigkeit haben. In

erster Linie sind hier zu erwähnen die Arbeiten von E. M. Sorel[1]. Er hat Messungen angestellt über den Partialdruck des Wasserdampfs über verschieden konzentrierten Schwefelsäuren und über den Stickstoffverlust, den Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure—Wassergemischen bei verschiedenen Temperaturen beim Durchleiten eines indifferenten Gases erleiden. Da er jedoch die entführten Gase nicht analysiert hat, so lassen, wie er auch selbst sagt, seine Versuche keinerlei quantitative Schlüsse zu. Qualitativ vermochte er nachzuweisen, dass die Stabilität der Nitrosylschwefelsäure stark variiert mit den verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen, die in der Bleikammer auftreten können. Nach seiner Ansicht deuten seine Versuche auf eine physikalische Lösung von Stickstofftrioxyd in Schwefelsäure. Wir werden das etwa ausdrücken: Die Hydrolysierungsgeschwindigkeit ist sehr gross. Ausserdem war Sorel bisher der einzige, der den Prozess im kleinen möglichst vollkommen zu reproduzieren suchte, um zahlenmässig die Gasgemenge feststellen zu können, die noch zur Bildung von Schwefelsäure führen, und die, bei denen dies nicht mehr eintritt. Seine Versuche liefern aber doch nicht viel mehr, als die folgenden qualitativen Ergebnisse. Hohe Temperatur, Mangel an Sauerstoff, Überschuss von Wasser führt zu weniger, das Gegenteil zu mehr Schwefelsäure. Bei gleichen Gasgemengen kann schon eine Temperaturänderung von 70 auf 80° den Stillstand der Produktion (Sorel sagt: den Umschlag von Oxydation in Reduktion) herbeiführen. Sorel gibt noch die Regel an, dass Reduktion der Stickstoffoxyde zu Stickstoffoxydul nicht eintritt, solange Sauerstoff im Überschuss, und der Partialdruck von Stickstofftrioxyd grösser als der Wasserdampfdruck der Säure sei. Er gibt die Gleichungen an:

I. Bildung von $HSNO_5$ und Nebenreaktionen.

1. $2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2SO_5NH$,
2. $2NO + O = N_2O_3$ (in Gegenwart von konz. H_2SO_4),
3. $NO + O = NO_2$,
4. $2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2SO_5NH$,
5. $2SO_2 + 3N_2O_3 + H_2O = 2SO_5NH + 4NO$,
6. $2SO_2 + 4NO_2 + H_2O = 2SO_5NH + 2NO$.

II. Zersetzung von $HSNO_5$ und Nebenreaktionen.

7. $2SO_5NH + H_2O = 2SO_4H_2 + N_2O_3$,
8. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = SO_4H_2 + 2NO$.

[1]) Études sur la fabrication de l'acide sulfurique: Bull. de la société industrielle de Mulhouse **59, 240** (1889).

Sorel will diese Gleichungen nur mehr als Bruttoschemata angeben. Man wird einwenden können, dass dieser Theorie, ebenso wie der Lunges die wesentlichen Eigenschaften einer befriedigenden Erklärung mangeln. Von der Erklärung eines Prozesses, bei dem die Veränderung einer Variablen die aller andern nach sich zieht, wo also alle voneinander abhängig sind, verlangen wir, dass sie von allen möglichen Veränderungen nicht nur eine vollständige, sondern auch die kürzeste Beschreibung gibt. Dies letztere ist nur dann möglich, wenn eine tunlichst geringe Anzahl von „Konstanten", in diesem Fall also von Einzelannahmen erforderlich ist.

Während Raschig mit Hilfe zweier empirisch gut gestützter Prinzipien eine Theorie entwickelte, der freilich noch eine Hauptsache, die Anwendung auf den behandelten Vorgang selbst fehlte, gaben Lunge und Sorel nahezu ebensoviel Einzelgleichungen an, als Einzelvorgänge zu beschreiben waren, wie man sieht, ein formales Verfahren. Solchen Theorien mangelt auch noch eine weitere, für eine brauchbare Theorie äusserst notwendige Eigenschaft, die Fruchtbarkeit. Gibt man nur die formale Beschreibung jedes Einzelvorganges ohne Benutzung einer die Einzelvorgänge verbindenden Beziehung, so ist das der notwendige erste Schritt zur Erforschung des Ganzen, aber auch nur das. Erst die Zurückführung auf weniger oder nur eine Beziehung gewährt uns diejenige Ökonomie des Denkens, der wir zustreben.

Man muss aber zugeben, dass Sorel noch vorsichtiger war, als Lunge, im Aufstellen seiner Theorie. So sagt er, dass die Nitrosylschwefelsäure, die entsteht, schon im Augenblick des Entstehens durch gleichzeitig anwesendes Wasser hydrolysiert werde. Er vermeidet also die Annahme von Nitrosylschwefelsäure für sich. Ausserdem hat er festgestellt, dass durch Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure in den Kammern ein nicht unbeträchtlicher Teil der Stickstoffoxyde der Kammer wieder zugeführt wird, während Lunge nur die Anwesenheit von viel in Schwefelsäure gelöster Nitrosylschwefelsäure nachgewiesen, den Grad der Hydrolyse jedoch bei den Konzentrationen und Temperaturen der Kammer erst später untersucht hat. Wie man sieht, bleibt auch Sorel den Beweis dafür schuldig, dass die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure entsteht. Als neu und zweifellos richtig muss seine Behauptung gelten, dass die Tröpfchen von Nitrose, die von der Mitte der Kammer aus nach den Seiten sich bewegen, um so stärker verdünnt werden müssen, je näher sie der kältern Aussenwand kommen. Denn 1. herrscht in der ganzen Kammer annähernd derselbe Wasserdampfdruck, und 2. müssen deshalb die Tröpf

chen im heissen zentralen Teil weniger Wasser enthalten, als im äussern kältern, damit sie innen denselben Wasserdampfdruck hervorbringen. Sorel hat eine Anzahl von Beobachtungen hierüber an arbeitenden Kammern gemacht und die durch die Temperaturdifferenzen hervorgebrachten und durch die Annahme gleichen Wasserdampfdruckes bedingten Konzentrationsverschiedenheiten ganz ausreichend nachweisen können[1]). Tatsächlich wird auch in den Teilen näher der Wand mehr Säure gemacht, als im zentralen Teil. Dies wird durch das Vorhandensein einer Zone höherer Temperatur wenige Zentimeter entfernt von der Wand und der Bodensäure, entsprechend einem Auftreten von Reaktionswärme bestätigt. Wieviel von diesem Mehr auf die angegebene Hydrolyse entfällt, bleibt auch hier wieder unentschieden. Sorel ging ausserdem noch auf die interessante Tatsache ein, dass die Kurve, die die Geschwindigkeit der wirklichen Reaktion angibt (Zeit als Abszisse, gebildete Schwefelsäure in Prozenten der Gesamtmenge als Ordinate), eine mehrfach gebrochene Linie darstellt, die sich aber in ihrem allgemeinen Verlauf der theoretischen Kurve für $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ anschmiegt. Die horizontalen Teile entsprechen stets dem Vorgang im hintern Teil jeder Kammer; dem Eintritt in eine neue Kammer entspricht ein Aufleben des Vorgangs, was sich in einem Steigen der Kurve kundgibt. Sorel zieht zur Erklärung bei die stärkere Abkühlung (um 20—30°) in den Verbindungsröhren und damit das Zurückkehren von mehr Stickstoffoxyden durch Hydrolyse in den Prozess. Man wird diese Annahme als völlig berechtigt anerkennen, ebenso wie die von G. Lunge und P. Naef angeführte bessere Mischung von Flüssigkeit und Gas, die zum Teil durch den Stoss gegen die festen Flächen herbeigeführt wird. Dass diese Faktoren in der Tat von Wichtigkeit sind, zeigen die Vorzüge des Plattenturms[2]), die kurzen breiten Kammern[3]) und die von Tangentialkammern[4]). Im Jahre 1893 erschien G. Lunges „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“. Hier fasste der Forscher noch einmal seine Theorie in die Hauptgleichungen zusammen (Seite 559):

---

[1]) Vergl. Lunge, Handbuch S. 565.

[2]) G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 385. Empfehlung des Plattenturms vergl. auch G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, 328; P. W. Hofmann, Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, 407; Staub, Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, 665; F. Lüty, Zeitschr. f. angew. Chemie 1887, 483—90; O. Guttmann, Zeitschr. f. angew. Chemie 1887, 414.

[3]) F. Bode, Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, 11.

[4]) Th. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 159. 655 und der Vorschlag von Nicolas franz. Patent, Chemiker-Zeitung 14, 1370, wo die Gase oben eintreten und sich spiralig abwärts bewegen.

1c. $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2SO_5NH$,
2c. $2SO_5NH + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$,
10. $2SO_5NH + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$ (Seite 561).

Als nebensächlich bezeichnet er (Seite 561):

5. $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$,
6. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO$.
7. $2SO_2 + 2NO + O_3 + H_2O = 2SO_5NH$.

Als nur lokal, wo Wasserüberschuss vorhanden:

8. $SO_2 + HNO_3 = SO_5NH$.

1c und 2c sollen die Hauptreaktionen sein. 10 soll das Auftreten von viel Stickoxyd in der ersten Kammer erklären. Vielleicht soll auch hier die Reaktion:

9. $2SO_2 + N_2O_4 + O + H_2O = HSNO_5$

das Auftreten von NO_2 verhüten.

1c. und 2c., sowie 7, 8 und 9 wird man als qualitativ, ohne Rücksicht auf die Molekularkoeffizienten nachgewiesen und daher als stattfindend bezeichnen. 10 ist noch ganz ununtersucht, aber ein qualitativ etwa zutreffendes Schema des Vorgangs im Gloverturm. 5. und 6. sind bloss formale Schemata.

Sucht man aus diesen Einzelgleichungen auf das Auftreten von Stickstoffoxydul, Stickstoff oder Ammoniakspuren zu schliessen, so findet man kein Kriterium, was dies gestattet. Die Theorie ist in dieser Hinsicht nicht fruchtbar.

Die Diskussionen, die in neuester Zeit in der Zeitschrift für angewandte Chemie über die Theorie der Vorgänge gepflogen wurden, haben nichts Neues ergeben.

Indirekt haben noch Wichtigkeit die Untersuchungen von Lunge und Porschnew[1]), wodurch die Existenz von Stickstofftrioxyd über 0° sehr unwahrscheinlich wird oder wenigstens auf einen sehr kleinen Bruchteil der Gesamtmasse von $NO + NO_2$ sich beschränkt; ferner Versuche, die die Dynamik der Nitrosylschwefelsäure betreffen, endlich mittelbar auch die über die Dynamik der salpetrigen Säure.

Die Literatur über die erwähnten Themata findet sich in folgendem angegeben:

Döbereiner, Verhalten der Vitriol- und Schwefelsäure gegen Salpetersäure Schweigg. Journ. f. Chemie und Phys. 8, 329 (1813). — Scaulan, Darstellung von Nitrosylschwefelsäure aus $H_2SO_4 + KNO_3$: Ann. of Philos. 11, 334 (1826). — Gaultier de Claubry, Über Nitrosulfonsäure: Ann. Chim. Phys. 45, 284

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 7, 209 (1894).

(1830); Dingl. polyt. Journ. **40**, 192 (1831). — **Weltzien** über Nitrosulfonsäure: Lieb. Ann. **115**, 213 (1860). Siehe auch die oben zitierten Arbeiten von de la **Provostaye**, **Müller** und **Weber**, sowie von **Winkler** und **Rammelsberg**; ferner **Girard** und **Pabst**, Konstitution der Nitrosylderivate: Bull. de la soc. chim. de Paris (2) **30**, 531 (1878). — G. **Lunge**, Verhalten der Stickstoffsäuren zu Schwefelsäure: Dingl. polyt. Journ. **233**, 155; Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1058. 2099 (1879) und Verhalten von Stickstoffperoxyd zu Schwefelsäure: Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 488 (1882). — Cl. **Montemartini**, Zerfallsgeschwindigkeit von HNO_2.: Atti d. Reale Acc. d. Linc. (4) Rend. 6, 2. Sem. 1890; Referat in Dieser Zeitschr. **7**, 93 Referat (1891). — L. **Marchlewski**, Die verschieden gefärbten Salpetersäuren: Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3271 (1891). — **Lunge**, **Zaloziecki** und **Marchlewski**, Verhalten der nicht konzentrierten Lösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure—Wassergemischen: Zeitschr. f. angew. Chem. 2, 37 (1891). — L. **Marchlewski**, Über verschiedene Färbungen der Salpetersäure: Zeitschr. f. anorg. Chemie **1**, 368 (1892). — V. H. **Veley**, Bedingungen der Entstehung und Zersetzung von salpetriger Säure: Chem. News **66**, 175. 189. 200. 215. 225; Proc. Roy. Soc. **52**, 27 (1892). — L. **Marchlewski** Verschiedene Färbungen von Salpetersäure: Chem. News **66**, 271 (Antwort gegen **Veley**). — Cl. **Montemartini**, Zersetzung von salpetriger Säure in salpetersaurer Lösung: Atti d. Reale Acc. d. Linc. **5**, Rend. I, 63 (1892). — L. **Marchlewski**, Verhalten der salpetrigen zur Salpetersäure: Zeitschr. f. anorg. Chemie **2**, 18 (1893). Derselbe über Existenz von salpetriger Säure in wässeriger Lösung: Zeitschr. f. anorg. Chem. **5**, 88 (1894). — B. **Liljensztern** und L. **Marchlewski**, Zersetzung von salpetriger Säure in salpetersaurer Lösung: Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 288 (1894). — **Lunge** und **Weintraub**, Verhalten des Stickstoffperoxyds zu Salpetersäure und Schwefelsäure: Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 393. 417. — **Ssaposhnikow**, Über Gleichgewichte zwischen Stickoxyd und salpetriger Säure: Chem. Centralblatt 1900, II, 708; 1901, II, 1330.

Am wichtigsten sind davon für uns die Arbeiten von Ssaposhnikow und von Lunge-Weintraub. Ssaposhnikow fand, dass in verdünnter (unter normaler) Salpetersäure das Gleichgewicht zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure, Wasser und Stickoxyd annähernd der Gleichung:

$$3\,HNO_2 = 2\,NO + HNO_3 + H_2O$$

entspricht.

Er vermutet, dass bei höhern Temperaturen, wo seine „Konstanten" schlecht stimmen, Stickstoffdioxyd an der Reaktion teilnimmt.

Lunge und Weintraub ziehen aus ihren Erfahrungen u. a. nachstehende Schlüsse.

1. „Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Salpetersäure verläuft in den beiden Phasen:

$$SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + N_2O_4,$$

$$N_2O_4 + H_2SO_4 = SO_2.OH.NO_2 + HNO_3.$$

Letztere Reaktion ist leicht umkehrbar."

Qualitativ sind die Schemata zutreffend, der quantitative Beweis,

wie er bis jetzt nur mittels Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten geführt werden kann, steht noch aus.

2. „In konzentrierter Schwefelsäure verläuft die letztere Reaktion von rechts nach links, in Schwefelsäure von weniger als 1·65 spezifischem Gewicht von links nach rechts", was die Verfasser schwächerer Affinität der betreffenden Schwefelsäure zuschreiben, mit andern Worten, es liegt Hydrolyse der eventuell entstehenden Nitrosylschwefelsäure vor und geringere Massenwirkung der Schwefelsäure infolge geringerer Konzentration.

3. „Unter Bleikammerbedingungen wird sämtliches Stickstoffperoxyd zu $HSNO_5 + HNO_3$ wegen grosser Konzentration der Schwefelsäure (Lunge)."

Über diese beiden letzterwähnten Arbeiten habe ich deshalb kurz referiert, weil meine Versuche über die Reaktion zwischen Stickoxyd und Salpetersäure oder Salpetersäure-Schwefelsäure-Wassergemischen zum Teil eine Fortsetzung dazu bilden.

Stellen wir nochmals die Erforschung der Tatsachen des Bleikammerprozesses kurz in einer Übersicht zusammen:

Bernhardt[1]) entdeckt 1765 die Nitrosylschwefelsäure bei Gelegenheit einer Destillation von gleichen Teilen Salpetersäure und gebranntem Eisenvitriol. Clément und Desormes stellen 1806 fest, dass vielmehr Schwefeldioxyd in den Kammern oxydiert wird, als dem Salpetersauerstoff entspricht. Sie beobachten Bleikammerkristalle im Fabrikbetrieb. Davy weist 1812 die Notwendigkeit des Wassers zum Gelingen des Prozesses nach und stellt die Nitrosylschwefelsäure zum ersten Male annähernd rein dar. Döbereiner stellt 1813 (loc. cit.) durch Destillation von rauchender Schwefelsäure mit Salpetersäure eine unzersetzt destillierende Nitrosylschwefelsäurelösung her, die „oxynitrogenierte Vitriolsäure" enthalten soll (das ist $HSNO_5$), stellt auch diese selbst dar, von der er meint, dass Priestley[2]) sie schon beobachtet habe, bemerkt ihre hygroskopische Natur, die Entstehung von salpetriger Säure daraus und das Auftreten einer violetten Substanz ($NO(SO_3H)_2$) bei der Einwirkung von „oxynitrogenierter Vitriolsäure" auf manche Metalle (*Fe* und *Zn*). Péligot bringt 1844 Belege bei für die vollständige Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd (loc. cit.) 1852 teilt Schönbein mit, dass Stickstoffdioxyd mit Wasser nicht bloss Sal-

[1]) Chemische Versuche. Leipzig 1765.
[2]) Beobachtungen über verschiedene Teile der Naturlehre **2**, 198ff.

petersäure gebe, sondern eine Flüssigkeit, die in der Kälte schon Schwefeldioxyd rasch oxydiert. Pelouze bemerkt 1860, dass Schwefeldioxyd bei Wasserüberschuss Stickoxyd zu Stickoxydul zu reduzieren vermag. R. Weber (loc. cit.) weist 1866 nach, dass Salpetersäure von 2 % Gehalt auf Schwefeldioxyd nicht rasch einwirkt und daher Salpetersäure in den Kammern nicht als der Überträger anzusehen ist. Er führt auch zum ersten Male richtige Analysen von Nitrosylschwefelsäure aus und beobachtet ebenfalls die Entstehung der violetten Substanz, ohne ihre Natur zu kennen. Er bestätigt die Erfahrungen von Pelouze. Cl. Winkler macht 1867 (loc. cit.) Beobachtungen über die Auflösung von Stickstoffdioxyd in Schwefelsäure und empfiehlt, die Gay-Lussac-Nitrose mit Schwefeldioxyd zu denitrieren. 1881 weist G. Lunge nach, dass unter den Bedingungen der Praxis im Gloverturm nur ganz wenig Stickstoffoxydul entstehen kann. 1882 sucht F. Hurter den Bleikammerprozess mathematisch zu formulieren und findet eine Differentialgleichung, die den Gesamtverlauf annähernd befriedigend darzustellen vermag. 1884 macht Mactear[1]) Beobachtungen über Verteilung und Kondensation der Gase in den Kammern, Untersuchungen, die überholt werden von denen von Lunge und Naef. Sie stellen 1884 die Zusammensetzung der Kammergase im grossen und ganzen fest und die lokalen Produktionsverschiedenheiten, sowie die Temperaturen. Sie weisen nach, wie weit Kammersäuren und Tropfsäuren nitros sind, und dass ein Teil der Schwefelsäure durch Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure entsteht. 1887 untersucht Raschig die Schwefelstickstoffsäuren und findet, dass Stickstoffverbindungen, die Hydroxyl, an Stickstoff gebunden, enthalten, dieses Hydroxyl an besonders reaktionsfähige Wasserstoffatome anderer Stoffe, vorzugsweise von Säuren des Schwefels anlagern, so dass Wasser austritt. Die Reste kondensieren sich. Das Kondensationsprodukt zerfällt durch Hydrolyse in Schwefelsäure und eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs. Raschig leitet aus seiner Theorie die in der Kammer notwendige Konzentration der Schwefelsäure ab. E. M. Sorel beweist 1889, dass die Entstehung der Kammerschwefelsäure zum Teil vor sich geht, indem Stickstoffoxyde aus Orten niederer Temperatur zu Orten höherer und Wasser aus Orten höherer zu Orten niederer Temperatur destillieren, und dass der so entstehende Anteil nicht ganz gering sein kann (Reaktionswärme). Lunge und Porschnew machen 1894 die Existenz einigermassen beträchtlicher Mengen Stickstofftrioxyd im Gaszustand sehr unwahrscheinlich. Lunge

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, 224.

und **Weintraub** stellen 1899 fest, dass die Reaktion zwischen Salpetersäure und Nitrosylschwefelsäure zu Schwefelsäure und Stickstoffdioxyd führt, und dass die Richtung der Reaktion von der Wasserkonzentration abhängt.

Es bleiben also u. a. noch folgende ungelöste Fragen.

1. Wie entzieht das Schwefeldioxyd im Gloverturm der Nitrosylschwefelsäurelösung fast völlig den Stickstoff?

2. Wie entsteht aus dem so sich bildenden Gasgemisch Nitrosylschwefelsäure?

3. Wie entsteht hierbei sofort noch Schwefelsäure, in der die Nitrosylschwefelsäure gelöst ist?

4. Wie weit kann die Nitrosylschwefelsäurelösung in den Kammern durch darin auftretende Konzentrations- und Temperaturdifferenzen denitriert werden? Wird sie in Wirklichkeit noch weiter denitriert in der Kammer und wodurch?

5. Welchen Einfluss hat die Temperatur auf den Gesamtvorgang? Existiert ein Optimum?

6. Wie erklären sich lokale Produktionsverschiedenheiten und Abnormitäten bei fehlerhaftem Betrieb?

7. Auf welchem Wege entsteht der grösste Anteil der Schwefelsäure?

Einen kleinen Teil dieser Fragen, die mir die wichtigsten schienen, habe ich in der folgenden Arbeit zu lösen versucht.

II. Experimenteller Teil.

1. Vorversuche.

Vorversuche betrafen die Oxydation von Natriumsulfit, Kaliumpyrosulfit und Schwefeldioxyd, alle gelöst in Wasser[1]) mit oder ohne Zusatz von Stickoxyd, salpetriger Säure, Salpetersäure oder Nitriten.

Die Methode war die folgende. Die Lösungen wurden zunächst, um genau den Gehalt festzustellen, mit Jod titriert, in sauren Lösungen mit sehr weitgehender Verdünnung oder Abstumpfung der Säure. Sie wurden in einer **Bunteschen** Gasbürette mit reinem Sauerstoff zusammengebracht und die Menge des unter Atmosphärendruck nachzufüllenden Stickstoffs und damit die oxydierte Menge gemessen. Regel-

[1]) Hierzu vergl. J. A. **Bachmann**, Oxydation von Schwefligsäure- und Sulfitlösungen an der Luft: Amer. Chem. Journ. **10**, 40 (1888). — L. **Meyer**, Oxydation von schwefliger Säure unter dem Einfluss von Zusätzen: Ber. d. d. chem. Ges **20**, 3058 (1887), sowie eine Arbeit von **Bigelow** in Dieser Zeitschrift.

mässiges Schütteln mit der Hand erwies sich für die ersten rohen Geschwindigkeitsmessungen als ausreichend.

Schwefeldioxyd allein brauchte zur Oxydation äusserst lange Zeit. Zusatz von Salpetersäure beschleunigte die Oxydation oder wahrscheinlicher: oxydierte selbst mit eben noch messbarer Geschwindigkeit. Sie muss aber eine ganz beträchtliche Konzentration haben, um merklich zu wirken (siehe Weber loc. cit.). Salpetrige Säure oder Stickoxyd wirken momentan sehr heftig, doch werden sie offenbar, wie wir später sehen werden, sehr rasch und nahezu völlig reduziert zu Stickstoffoxydul und selbst zu Stickstoff. Nitrite katalysierten nur ganz wenig, doch wurden damit länger dauernde Versuche nicht gemacht. In keinem Fall trat wachsende Beschleunigung ein.

Kaliumpyrosulfit oxydierte sich allein nur langsam. Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxyd katalysierten stark.

Natriumsulfit oxydierte sich sehr rasch, bei Zusatz von Stickstoffoxyden unmessbar rasch, jedoch wohl direkt und nur zu einem kleinen Teil unter Mitwirkung des gelösten Sauerstoffs.

Es war damit festgestellt, dass die Oxydation von Sulfiten oder schwefliger Säure wenigstens durch Stickoxyd und salpetrige Säure katalysiert wird, ob durch Salpetersäure, war noch nicht entschieden. Ausserdem erfolgte, wie zu erwarten, die Oxydation in sauren Lösungen viel langsamer als in neutralen.

Die Ergebnisse ohne Stickstoffoxyde entsprechen ganz denen Bachmanns.

2. Die Oxydation von Schwefeldioxyd in wässeriger oder schwefelsaurer Lösung mit und ohne Zusatz von Stickstoffoxyden.

Meine Vorversuche schienen sehr komplizierte Reaktionen zu zeigen, denn die Reaktionskurven (absolute Mengen oxydierten Schwefeldioxyds als Ordinaten, Zeiten als Abszissen) zeigten ein unregelmässiges Auf- und Absteigen[1]). Ich glaubte daher für jede Kurve möglichst viele

[1]) Der Verlauf der Reaktion wurde durch Titration mit Jod festgestellt, indem die Schwefeldioxydlösung in überschüssige Jodlösung abgelassen und dann mit Thiosulfat zurücktitriert wurde. In dem Masse, als die Konzentration des Schwefeldioxyds abnahm, wurde auch die angewandte Jodmenge verkleinert. Es zeigte sich, dass stets dann eine zu geringe SO_2-Konzentration gefunden wurde, wenn eine solche Verkleinerung der Jodmenge vorgenommen worden war. Da dies zufällig immer zu etwa gleichen Zeiten geschah, so machten die mehrfachen Minima der Kurven den Eindruck guter Reproduzierbarkeit. Bei Lösungen, die kleine Mengen von salpetriger Säure enthielten, gab die Methode auch in grosser Verdünnung und bei sehr grossem Jodüberschuss kein brauchbares Resultat mehr. Ich wandte mich daher der Permanganatmethode zu.

einzelne Punkte feststellen zu müssen. Um dies zu erreichen, beschickte ich (siehe Figur 1) lange, weite, an beiden Enden mit je einem Hahn versehene Glasröhren von etwa 2 l Inhalt mit der betreffenden Lösung, verband die horizontal auf einem Schüttelschlitten liegende Röhre mittels eines in der Mitte ihrer Länge senkrecht aufgesetzten Ansatzrohrs und eines Stückes Duritschlauch mit einem mit etwas Quecksilber beschickten Index und einem Sauerstoffgasometer. Es wurde der käufliche Bombensauerstoff benutzt, der aus dem Gasometer mit Hilfe einer Mariotteschen Flasche vertrieben und in zwei grossen Schwefelsäureröhren getrocknet wurde. Auf diese Art wurde, abgesehen von der Abnahme des Schwefeldioxyddampfdrucks, die übrigens nur etwa 4% des Gesamtdrucks betragen konnte, ein konstanter Partialdruck des Sauerstoffs in den Glasbomben erzielt. Die Indizes verhüteten Diffusion des Schwefeldioxyds in den Sauerstoffgasometer. Die Bomben wurden wochenlang ununterbrochen bei Zimmertemperatur geschüttelt, sofern man absieht von den wenigen Minuten, die zur Probenahme benutzt wurden.

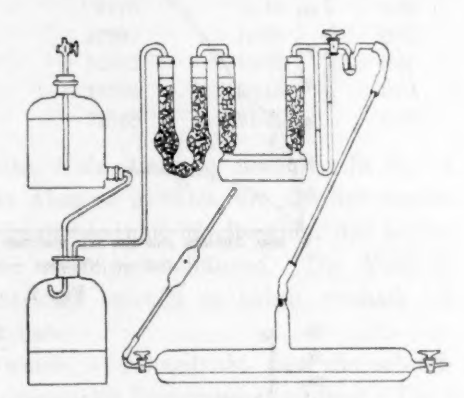


Fig. 1.

Es wurden stets nur so schwache Lösungen angewandt, dass der Dampfdruck unter 30 mm Quecksilber blieb[1]). Die Feststellung des jeweiligen Gehalts geschah, indem eine Probe von 10 ccm in eine Pipette gedrückt wurde, die man mittels eines Schlauchstückchens an einen Hahn ansetzte. Die Probe wurde titriert.

Ich erhielt bei diesen Versuchen die folgenden Resultate:

Lösungen von Schwefeldioxyd in Wasser oder Schwefelsäure-Wassergemischen ohne Katalysator zeigten erst nach wochenlangem Schütteln mit Sauerstoff einigermassen merkliche Abnahme des Titers (vgl. Kurve *a* Fig. 2).

0·76/10 mol. SO_2-Lösung in Wasser mit wenig Schwefelsäure (das

[1]) Über Löslichkeit von Schwefeldioxyd in Wasser siehe F. Schönfeld, Absorption: Lieb. Ann. **95**, 1 (1855). — Th. H. Sims, Chem. Soc. Quarterly Journ. 14, 1; Inaug.-Dissertation f. Daltons scholarship in Owens College Manchester 1860; auch in Lieb. Ann. **118**, **333** (**1861**). Löslichkeit in Schwefelsäurewassergemischen siehe Dunn, loc. cit.

ist 0·17/10 mol. H_2SO_4) bei 18 mm Überdruck, 19—21° Temperatur und mit einem Zusatz von 2 ccm Salpetrigsäurelösung (3·26/10 mol.

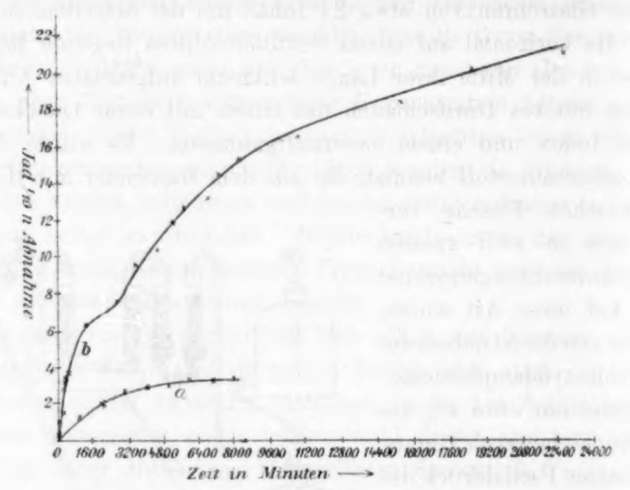


Fig. 2.

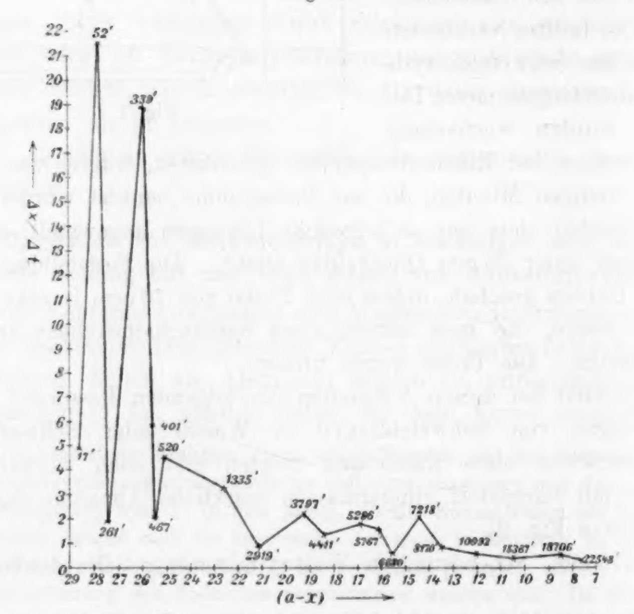


Fig. 3.

HNO_2, 68·4/10 mol. HNO_3) auf 250 ccm Lösung gab die in Kurve b Fig. 2 dargestellten Werte. Der Anfangstiter betrug 28·78 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod auf 10 ccm Lösung.

Ist der Anfangstiter $= a$, die jeweils oxydierte Menge x, die Zeit t, die Geschwindigkeit in den betrachteten Intervallen $\Delta x/\Delta t$, so sind die gefundenen Werte (t in Minuten gemessen):

t	x	$\Delta x/\Delta t . 10^{-3}$	t	x	$\Delta x/\Delta t . 10^{-3}$
17′	0·10	5·88	4411′	10·34	1·28
58	0·98	21·5	5296	11·86	1·72
261	1·37	1·92	5767	12·65	1·68
339	2·84	18·85	6680	13·24	0·65
401	3·20	5·81	7218	14·34	2·05
467	3·34	2·12	8170	15·19	0·89
520	3·58	4·53	10992	16·79	0·57
1335	6·24	3·27	15367	18·47	0·39
2919	7·66	0·89	18706	20·18	0·51
3797	9·55	2·15	22548	21·16	0·26

In Fig. 2 ist x als Ordinate, t als Abszisse gewählt. In Fig. 3 ist $\Delta x/\Delta t$ als Ordinate, $a-x$ als Abszisse gewählt, um das Schwanken der Geschwindigkeit zu veranschaulichen und die Reaktion der letzten Anteile auf ein engeres Gebiet zusammenzudrängen. Die Methode scheint die Tatsachen hier nicht stark entstellt zu haben, weshalb ich diesen Versuch doch hergesetzt habe.

Die Permanganatmethode wurde so gehandhabt, dass die schweflige Säure in überschüssiges angesäuertes Permanganat einfloss. Dann wurde ein Überschuss von Tetroxalat zugefügt und zum Sieden erhitzt, worauf mit Permanganat austitriert wurde.

Statt Tetroxalat Mohrsches Salz zu verwenden, erwies sich als unbequem, da bei den ziemlich grossen Flüssigkeitsmengen der Umschlag infolge geringer Eigenfärbung der Lösung an Schärfe verlor. Einen Versuch, die Bestimmung der schwefligen Säure durch Oxydation mit überschüssiger Kaliumbichromatlösung zu bewerkstelligen und dann mit Hilfe dieser Lösung aus Jodkalium Jod auszuscheiden, was mit Thiosulfat bestimmt werden kann, fand ich schon in ganz mässig saurer Lösung undurchführbar. Es wurden um Prozente voneinander abweichende Resultate erhalten.

Schon bei dem erwähnten Versuch mit salpetriger Säure hatte ich beobachtet, dass im Augenblick der Vermischung von Schwefeldioxyd mit derselben Gase auftraten, wodurch die Konzentration des Stickstoffs in der Lösung in undefinierter Weise geändert wurde. Auf Zusatz von Nitriten statt salpetriger Säure erfolgten dieselben Erscheinungen.

Da, wie auch schon in der betreffenden Literatur zu finden ist, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd und salpetrige Säure neben überschüssiger schwefliger Säure in Wasser sehr unbeständig sind, in starker Schwefel-

säure aber beständiger, so lag es nahe, starke Schwefelsäure als Lösungsmittel für das Schwefeldioxyd anzuwenden. Man nähert sich überdies damit den Bleikammerbedingungen. Ich werde im folgenden Angaben bringen, die sich auf Forschungen über Schwefelstickstoffverbindungen stützen, und gebe deshalb zunächst das wichtigste, was bis zum Jahre 1900 in der Literatur über diese Verbindungen zu finden ist, nach den Jahren geordnet, an. Ich sehe dabei ab von der Nitrosylschwefelsäure, da die Literatur über diese schon zitiert ist.

H. Rose, Wasserfreies Ammoniumsulfat: Pogg. Ann. **32**, 81 (1834). — Derselbe, Über wasserfreies Ammoniumsulfit: Pogg. Ann. **33**, 235 (1834) und **42**, 415 (1836); auch Berzel. Jahresber. **15**, 167 (1836) und **18**, 172 (1839); letzteres von Forchhammer. — H. Rose, Wasserfreies Ammoniumsulfat: Pogg. Ann. **49**, 183 (1840) — Jacquelain, Sulfamid: Ann. Chim. Phys. (3) **8**, 293. 309 (1843). — E. Frémy, Corps sulfazotés: Compt. rend. **19**, 792 (1844). — H. Rose, Wasserfreies Ammoniumsulfit: Pogg. Ann. **61**, 397 (1844). — E. Frémy, Corps sulfazotés. Ann. Chim. Phys. (3) **15**, 408 (1845). — Woronin, Saures sulfaminsaures Ammoniak: Jahresber. f. Chemie 1860, 80. — Ad. Claus und S. Koch, Über Schwefelstickstoffsäuren: Lieb. Ann. **152**, 336. 351 (aus den Ber. d. naturforsch. Ges. Freiburg i. B. **5**, 65. 81. 1869). — Ad. Claus, Darstellung schwefelstickstoffsaurer Salze: Lieb. Ann. **158**, 52. 194; auch Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 504 (1871). — Berglund, Über Amidosulfonsäure und Imidosulfonsäure: Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 252 (1876); Bull. de la Soc. Chim. de Paris (2) **25**, 452 (1876) und (2) **29**, 422 (1878). — Ed. Divers u. Tamemasa Haga, Spaltung von Nitrososulfaten und Hyponitriten: Journ. Chem. Soc. 1885, 203—205; auch Edw. Divers, Konstitution der Sulfite: Journ. Chem. Soc. 1885, 205; 1886, 553 (letzteres speziell über *Hg*-Sulfite). — Raschig, Verhalten von SO_2 zu N_2O_3, von Nitriten zu Sulfiten und Theorie des Bleikammerprozesses: Lieb. Ann. **241**, 166; auch Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 584 (1887); — auch Meystowicz, Pyrosulfite zweiwertiger Metalle: Diese Zeitschr. **1**, 73 (1887). — Divers u. Haga, Reduktion von Nitriten durch Schwefelwasserstoff zu Hydroxylamin: Journ. Chem. Soc. 1887, 48. — Dieselben, Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten anderer Metalle als Kalium: Journ. Chem. Soc. 1887, 659. — G. Lunge, Gegen Raschigs Theorie: Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 67 (1888). — Raschig, Darstellung von Alkalihydroxylamindisulfonat und Hydroxylamin: Pat. 1888; Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 116. c. — A. Mente, Schwefelamid: Lieb. Ann. **248**, 232 (1888). — Divers und Haga, Oxyamidosulfonate und ihre Verwandlung in Hyponitrite: Journ. Chem. Soc. 1889, 760. — Dieselben, Über Imidosulfonate: Journ. Chem. Soc. 1892, 943—988. — W. Traube, Über Sulfamid und Sulfimid: Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2472 (1892). — K. Barth, Komplexe SO_2-Salze: Diese Zeitschr. **9**, 176 (1892). — W. Traube, Sulfamid und Sulfimid: Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 607 (1893). — Wislicenus, Zersetzung von $NH_2.OH.H_2SO_4$ durch Natriumnitrit unter Stickoxydulentwicklung: Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 771 (1893). — Divers und Haga, Oximidosulfonate und Sulfazotate. Ausführliche Erweiterung und Bestätigung von Raschigs Erfahrungen: Journ. Chem. Soc. 1894, 523. — Hantzsch, Salze der Nitrososchwefelsäure: Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3264 (1894). — Luxmoore, Isomerie des Kaliumnitrososulfats: Journ. Chem. Soc. 1895, 1019. — Divers und Haga, Natrium-

nitrososulfat: Journ. Chem. Soc. 1895, 1095. — Dieselben, Konstitution der Nitrososulfate: Journ. Chem. Soc. 1895, 1098. — Divers, Analyse und Eigenschaften von $NH_2.OH.H_2SO_4$: Journ. Chem. Soc. 1895, 226. — Hantzsch und Semple, Feste Lösung von Kaliumnitrosodisulfonat in $NOH(SO_3K)_2$: Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2744 (1895). — Thiele, Über Nitramid: Lieb. Ann. **288**, 267 (1895). — Divers und Haga, Reduktion der Nitrososulfonate: Journ. Chem. Soc. 1896, 1610. — Dieselben, Über Imidosulfonate: Journ. Chem. Soc. 1896, 1620. — Dieselben, Über Amidosulfonate: Journ. Chem. Soc. 1896, 1634. — Joji Sakurai, Molekulares Leitvermögen von Amidosulfonsäure: Journ. Chem. Soc. 1896, 1654. — Divers und Haga, Darstellung von $NH_2OH.H_2SO_4$: Journ. Chem. Soc. 1896, 1665. — M. Wagner, Zerfallsgeschwindigkeit der Schwefelstickstoffsäuren: Diese Zeitschr. **19**, 668 (1896). — P. Sabatier, Bildung der Nitrosodisulfonsäure und ihrer Salze: Compt. rend. **123**, 255 (1896). — Divers und Haga, Darstellung von Hyponitrit über Oxyamidosulfonat: Proc. Chem. Soc. **14**, 220 (1898). — Divers und Ogawa, Äthylammoniumsulfit: Journ. Chem. Soc. **75**, 534 (1899). — Divers und Haga, Darstellung von Hyponitrit über Hydroxyamidosulfonat: Journ. Chem. Soc. **75**, 77 (1899). — Divers, Ammoniumimidosulfit: Chem. News 81, 236 (1900). — Derselbe, Ammoniumamidosulfit: Chem. News **81**, 102 (1900). — Divers und Ogawa, Produkte beim Erhitzen von Ammoniumsulfit, Thiosulfat und Trithionat: Chem. News **81**, 102; Proc. Chem. Soc. **16**, 39 (1900). — Dieselben: Ammoniumimidosulfit: Chem. News **81**, 260; Proc. Chem. Soc. **16**, 113 (1900). — H. Schumann, Wirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak: Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 43 (1900). — Divers und Haga, Kaliumnitritohydroximidosulfat und die Nichtexistenz von Dihydroxylaminderivaten: Journ. Chem. Soc. **77**, 432; Proc. Chem. Soc. **16**, 54 (1900). — Dieselben, Wirkung von Sulfiten auf Nitrite: Journ. Chem. Soc. **77**, 673. — Dieselben, Frémys Corps sulfazotés: Journ. Chem. Soc. **77**, 440; Proc. Chem. Soc. **16**, 55. — Divers und Ogawa, Ammoniumamidosulfit: Journ. Chem. Soc. **77**, 327; Proc. Chem. Soc. **16**, 38 (1900). — Divers und Haga, Zersetzung von Hydroxyamidosulfat durch $CuSO_4$: Journ. Chem. Soc. **77**, 978; Proc. Chem. Soc. **16**, 147 (1900).

Meine Versuche mit konzentriertern oder verdünntern Schwefelsäuren ergaben die Resultate:

1. Lösungen, die in bezug auf Schwefelsäure höchstens $^1/_2$-norm. waren, gaben beim Zusammenbringen mit wenig fester oder in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Nitrosylschwefelsäure starke Gasentwicklung. Die Gase bestanden, wie mit der Bunteschen Gasbürette festgestellt wurde, aus etwa 85 % NO, 10 % N_2O, 5 % N_2 (NO wurde mit $FeSO_4$, N_2O mit starkem Alkohol absorbiert). Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Flüssigkeit in die Schüttelröhren eingefüllt, und die Oxydation wurde daselbst nur ganz mässig katalysiert.

An dieser Stelle muss ich kurz die Wirkung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff auf Lösungen von HNO_2, $HSNO_5$, NO_2, NO und HNO_3 angeben.

a. $HSNO_5$ zerfällt mit Wasser zu $H_2SO_4 + HNO_2$, welch letzteres weiter zerfällt. In wässeriger Lösung oder in schwach (bis zu 50 %)

schwefelsaurer Lösung wird daher die Wirkung von SO_2 auch $HSNO_5$ der auf HNO_2 gleichen. Es entsteht, wenn die SO_2 im Überschuss ist, wie schon angeführt, NO, N_2O und N_2. Zugleich erhält man in der Lösung Hydroxylaminmonosulfosäure ($NH.OH.SO_3H$). Leitet man einen raschen Strom eines indifferenten Gases — ich benutzte Stickstoff — durch die Lösung, um das Schwefeldioxyd zu entfernen, so kann man mit Fehlingscher Lösung die $NH.OH.SO_3H$ nachweisen. Wurde die SO_2 nicht vertrieben, so erhielt ich beim Eindampfen auf dem Wasserbad zuletzt die Prismen der Amidosulfosäure. Beide Prüfungen hat Divers im Fall der salpetrigen Säure angewendet.

b. Die Einwirkung von SO_2 auf Lösungen von $HSNO_5$ in stärkern Schwefelsäuren (bis zu 1·76 spez. Gewicht) ist schon im historischen Teil erwähnt worden.

c. Auf den Einfluss von SO_2 auf Lösungen in etwa 95 % starker H_2SO_4 komme ich am Schluss der Arbeit zu sprechen.

d. HNO_3 verhält sich insofern anders, als sie in wässeriger Lösung bei Abwesenheit von NO_2 nur äusserst langsam reduziert (vgl. R. Weber, loc. cit.) wird. Über die verschiedenen Reduktionsgeschwindigkeiten von HNO_3 und HNO_2 vgl. K. F. Ochs, Inaug.-Diss. Basel 1895[1]) und R. Ihle, Katalytische Wirkung der salpetrigen Säure und das Potential der Salpetersäure (Diese Zeitschr. **19**, 577. 1896).

e. Einwirkung von Temperaturerhöhung bei grossem SO_2-Überschuss kann bis zu Ammoniak führen (vgl. Raschig, loc. cit.).

Ich wende mich nun wieder den weitern Messungen über die Oxydationsgeschwindigkeit von SO_2 in verschieden konzentrierten Säuren zu.

2. 55 %ige Schwefelsäure, zu etwa $^1/_{10}$ mol. SO_2 gab mit 2 ccm 1 mol. $HSNO_5$ auf 250 ccm Flüssigkeit NO und N_2O, dann blieb die Oxydation immer noch rascher, als ohne $HSNO_5$. Wählte ich statt $HSNO_5$ mässig konzentrierte Salpetersäure, so trat $^1/_4$—$^1/_3$ des Stickstoffs als NO (mit Spuren N_2O) auf. Der Rest wirkte sehr stark oxydierend.

3. 95 %ige Schwefelsäure, im Liter etwa $^1/_{10}$ mol. SO_2 enthaltend,

---

[1]) In dem Referat Diese Zeitschr. **19**, 187 (1896) wandte sich damals W. Ostwald gegen Ochs' Ansicht von der Möglichkeit einer Transformation des chemischen Potentials. Nach R. Luther ist eine solche doch ganz wohl möglich, indem der eine Teil der reagierenden Substanz eine Erhöhung des chemischen Potentials erfährt, während der andere einen um so grössern Abfall der freien Energie zeigt; vergl. hierzu Diese Zeitschr. **34**, 488 (1900) und **36**, 385 (1901).

gab mit $HSNO_5$ gar keine Gasentwicklung und wurde nur fast unmerklich katalysiert.

In Anbetracht der grossen Zahl verschiedener Möglichkeiten, die hier vorliegen, suchte ich zunächst den Grad der Reproduzierbarkeit meiner Versuche festzustellen. Um von vornherein nur möglichst gut definierte Gemische zu haben, vermied ich die Anwendung von HNO_2 oder $HSNO_5$ als Katalysatoren und beschränkte mich auf HNO_3, was von wässerigen Lösungen von SO_2 ohne Gasentwicklung aufgenommen wird.

Die folgenden drei Versuche sind möglichst gleichartig angestellt, und ihr Verlauf wird durch die drei Kurven von Fig. 4 und 5 veranschaulicht.

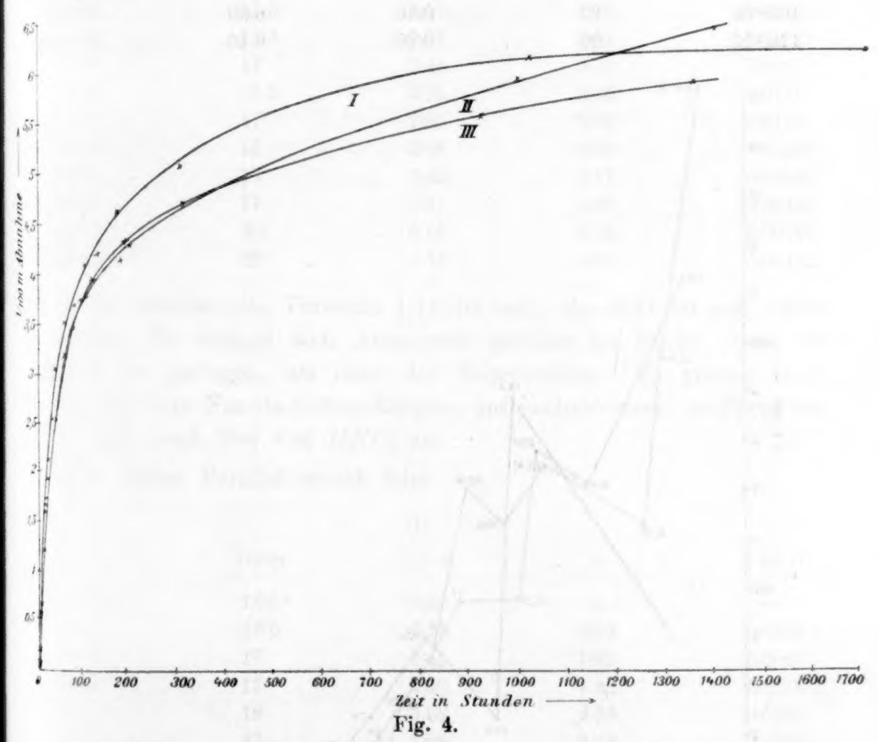


Fig. 4.

Die Temperatur war 16—20°. Die Lösungen bestanden aus:

I. 250 ccm SO_2-Lösung, 0·75.10-mol. SO_2, 0·38.10-mol. H_2SO_4, 2 ccm HNO_3 (2·38-mol. entraucht).

t	Temp.	$a-x$	x	$\Delta x/\Delta t$
0·1 h	16·5°	6·76	—	—
0·36	16·5	6·76	—	—

t	Temp.	$a-x$	x	$\Delta x/\Delta t$
1·41	16·5	6·54	0·22	0·152
5·36	16·5	6·16	0·60	0·097
8·35	18	5·97	0·79	0·063
22·16	15·5	4·94	1·83	0·075
28·86	17	4·51	2·25	0·063
33·38	17	4·19	2·61	0·070
47·00	18	3·71	3·06	0·036
70·05	16·5	3·26	3·50	0·0195
94·10	15	2·89	3·87	0·0156
118·46	16·5	2·60	4·16	0·0117
144·83	15	2·42	4·35	0·0070
191·76	17	2·06	4·70	0·0075
312·15	18·5	1·62	5·14	0·0036
1038·05	20	0·46	6·30	0·0016
1760·55	20	0·30	6·46	0·00023

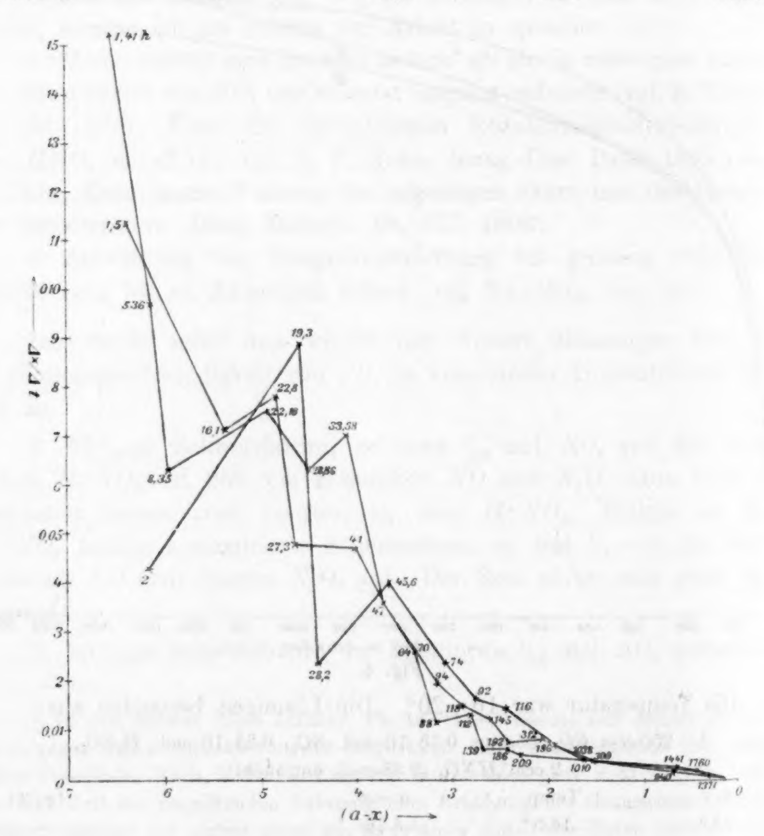


Fig. 5.

Säuregehalt am Ende gefunden 1·15/10 mol. Unter der Annahme, dass kein N in den Gasraum gegangen, berechnet zu 1·22/10 mol. Also sind nur 0·018 % entsprechend 0·002 mol. Stickstoffsäuren (als HNO_2 berechnet) in der zurückgebliebenen Säure. Metaphenylendiamin gab starke Reaktion. Die Flüssigkeit roch kaum merklich nach Stickstoffoxyden.

Ein Parallelversuch ergab die Werte:

II.

t	Temp.	$a-x$	x	$\Delta x/\Delta t$
0·12h	17·5°	7·59 = a	—	—
1·5	17·5	6·42	0·17	0·113
16·1	16	5·39	1·21	0·071
22·8	17	4·86	1·73	0·078
27·3	17·5	4·65	1·95	0·048
41·0	17·5	4·01	2·58	0·0464
64·0	17	3·41	3·18	0·0261
88·0	15·5	3·15	3·45	0·0110
112·4	17	2·83	3·76	0·0129
138·8	16	2·68	3·91	0·00568
185·7	17	2·42	4·17	0·00555
209·3	17	2·31	4·28	0·00466
1010·3	20	0·65	5·94	0·00206
1441·1	20	0·16	6·43	0·00115

Säure am Schluss des Versuchs 1·11/10 mol., also 0·11/10 mol. Säure zu wenig. Es scheint sich Ammoniak gebildet zu haben, denn die Azidität ist geringer, als ohne die Salpetersäure. Es gelang auch, Spuren mit dem Nesslerschen Reagens gut nachzuweisen. m-Phenylendiamin gab auch hier viel HNO_2 an.

Ein dritter Parallelversuch folgt:

III.

t	Temp.	$a-x$	x	$\Delta x/\Delta t$
0·1h	18·5°	6·23	—	—
2	18·5	6·15	0·09	0·0425
19·3	17	4·61	1·62	0·0887
28·2	17	4·40	1·83	0·0236
45·6	16	3·66	2·53	0·0399
73·9	17	3·06	3·18	0·0230
92·5	17	2·76	3·47	0·0159
116·1	17	2·45	3·79	0·0134
196·2	18·5	1·92	4·32	0·00662
309·0	21	1·56	4·68	0·00319
939·7	20	0·66	5·57	0·00142
1371·2	20	0·34	5·91	0·00077

Säuregehalt am Ende 1·19/10 mol. also bleibt für HNO_2 noch 0·069/10 mol. *m*-Phenylendiamin gab starke Reaktion. Nesslers Reagens gab nur Spuren von Ammoniak an.

Wieviel von der jeweiligen Oxydation des Schwefeldioxyds auf direkte Oxydation durch Salpetersäure und wieviel auf katalytische Oxydation durch das Sauerstoffgas zu schieben ist, kann ich so noch nicht entscheiden.

Tatsache ist, dass etwa siebenmal soviel Schwefeldioxyd oxydiert wird, als die Salpetersäure für sich allein vermöchte. Wird die Hauptmenge der Salpetersäure im Anfang der Reaktion zerstört, so kann infolge viel geringerer SO_2-Konzentration die Geschwindigkeit einer mit mehr Katalysator begonnenen Reaktion nach einiger Zeit noch unter die einer mit weniger Katalysator begonnenen herabsinken. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden die beiden folgenden Parallelversuche angestellt, die meine Vermutung bestätigten.

Es wurde dieselbe Schwefligsäurelösung, wie bei den drei schon angeführten Versuchen benutzt, jedoch statt 2 ccm HNO_3 deren 5 zugegeben. Der Verlauf der Vorgänge wird durch Fig. 6 und 7 veranschaulicht. Ich erhielt die Werte:

I.

t	Temp.	$a-x$	x	$\Delta x / \Delta t$
0·1 h	18·5°	6·28	—	—
0·3	18·5	6·22	0·06	0·184
2·3	18·5	5·92	0·36	0·153
19·7	17	4·47	1·81	0·080
28·7	17	4·02	2·26	0·051
46·1	16	3·51	2·76	0·0291
74·4	17	2·95	3·33	0·0199
117·8	17	2·75	3·53	0·0046
141·6	17	2·53	3·75	0·0092
221·9	18·5	2·12	4·16	0·0051
964·5	20	0·43	5·85	0·0026
1395·0	20	0·35	5·93	0·0018

Säuretiter statt 1·36/10 mol. nur 1·23/10 mol., also etwa 1‰ HNO_2. Mit *m*-Phenylendiamin starke Reaktion. Ammoniak nicht nachzuweisen.

II.

t	Temp.	$a-x$	x	$\Delta x / \Delta t$
0·2 h	18·5°	6·38	—	—
0·5	18·5	6·26	0·12	0·240
2·6	18·5	5·86	0·52	0·191
20·9	17	4·39	1·99	0·080
29·8	17	4·01	2·37	0·0439

t	Temp.	$a-x$	x	$\Delta x/\Delta t$
47·3	16·5	3·40	2·98	0·0346
75·6	17	2·97	3·42	0·0154
119	17	2·74	3·65	0·0053
142·6	17	2·49	3·89	0·0104
223	18·5	1·62	4·76	0·0108
966·7	20	0·41	5·97	0·00162
1397·0	20	0·40	5·98	0·000023

Säuregehalt am Ende des Versuchs statt 1·36/10 mol. nur 1·23/10 mol., also auch etwa 1 ‰ HNO_2. Mit *m*-Phenylendiamin gleichfalls starke Reaktion.

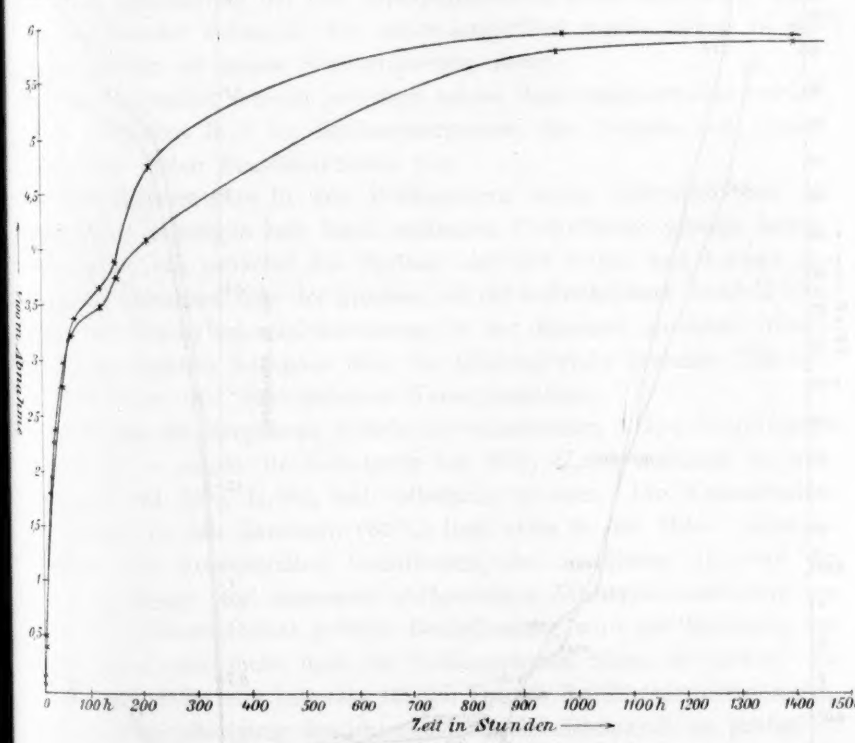


Fig. 6.

Auffallend ist bei diesen Versuchen die Einsenkung im mittlern Teil der Kurve, die keinerlei Temperaturdifferenz entspricht. Die Erklärung der Erscheinung ist einfach. Wir haben zwei Reaktionen: eine, die ohne Katalysator verläuft und daher die Form der gewöhnlichen logarithmischen Kurve zeigt, und eine zweite, die erst bei grösserer Konzentration des sich bildenden Katalysators ins Spiel kommt, indem

sie erst da einen merklichen Bruchteil des Schwefeldioxyds oxydiert. Der Katalysator entsteht erst während der Reaktion. Anfangs wiegt Reaktion 1 vor, dann Reaktion 2. Ich habe die graphische Erläuterung zu diesem Fall in Fig. 8 dargestellt.

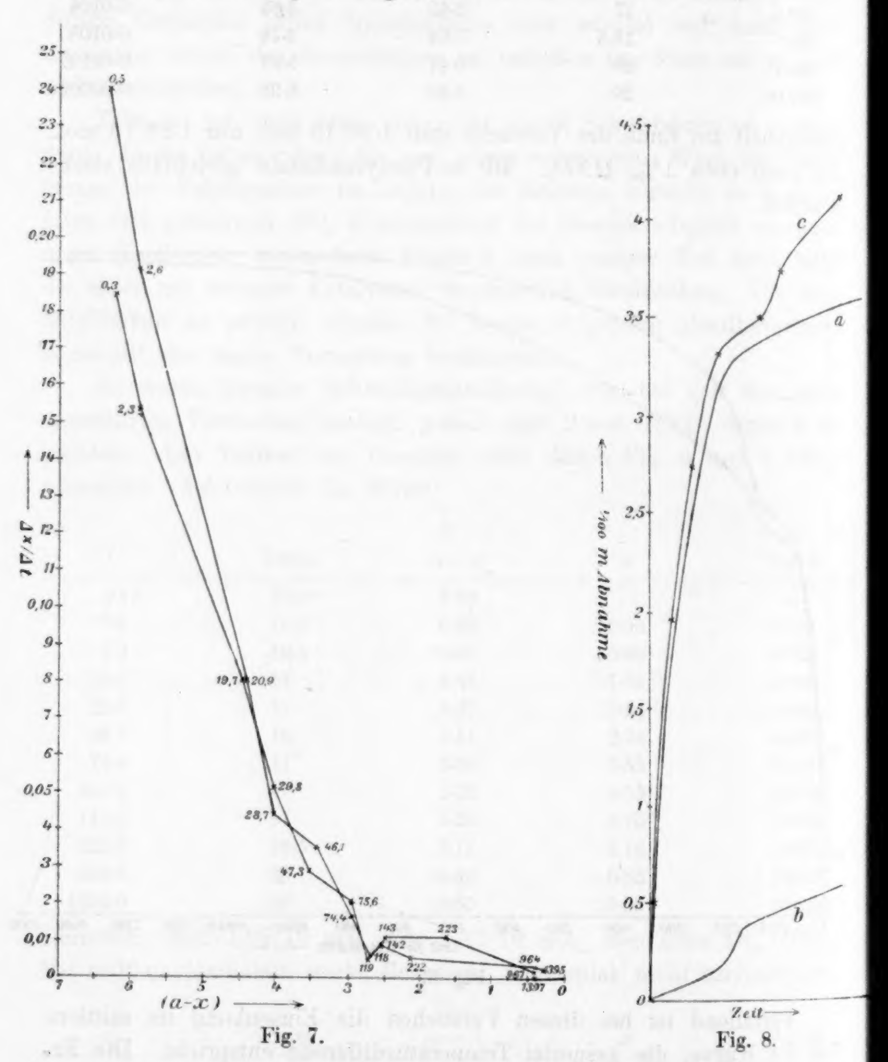


Fig. 7. Fig. 8.

Der Fall kommt zweifellos in praxi sehr häufig vor, ist aber meines Wissens von diesem Standpunkt aus noch nicht erwähnt worden.

Um den Anteil, der direkt oxydiert wird, und den, der katalytisch oxydiert wird, zu bestimmen, fehlt noch eine Gleichung, die man durch

Oxydation im sauerstofffreien Raum unter denselben Umständen gewinnen kann. Mit Hilfe der Kenntnis des Gesamtverlaufs und der der einen Einzelreaktion kann man, falls die Reaktionen unabhängig sind, die andere Reaktion berechnen und damit (unter der Annahme des Koexistenzprinzips) die Ordnung für beide. Mit Hilfe der Ordnung der Reaktionen kann dann die Anzahl der Möglichkeiten in engere Grenzen eingeschränkt werden. Es wird auch nach der Bestimmung der Ordnung einer Reaktion im allgemeinen noch eine gewisse Mehrdeutigkeit der Verhältnisse bestehen bleiben. In erster Linie werden Tautomere auf diesem Wege nicht zu unterscheiden sein.

Die Berechnung der sich superponierenden Reaktionen wird, wenn sie voneinander abhängen, wie schon ausgeführt wurde, schon in einfachen Fällen oft grosse Schwierigkeiten bieten.

Im folgenden müssen mehrfach solche Reaktionen erwähnt werden, denn zweifellos liegt im Bleikammerprozess eine Summe von ausserordentlich vielen Einzelreaktionen vor.

Da Salpetersäure in den Bleikammern kaum vorkommt, und die wässerigen Lösungen mir keine einfachen Verhältnisse gezeigt hatten, unternahm ich zunächst die Prüfung der von Sorel und Lunge gemachten Annahme, dass der grössere Teil der Schwefelsäure durch Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäurelösung in der Kammer entstehe. Handversuche ergaben folgendes über das Gleichgewicht zwischen Nitrosyl schwefelsäure und Schwefelsäure-Wassergemischen.

Wurde die Zersetzung mittels der entstehenden $NO (+ NO_2)$-Drucke geschätzt, so schien die Zersetzung bei 75 % H_2SO_4 merklich zu werden und bei 55 % H_2SO_4 fast vollständig zu sein. Die Konzentration der Säure in den Kammern (64 %) liegt etwa in der Mitte. Schwankungen der Konzentration beeinflussen also in diesem Intervall die absolute Menge der unzersetzt vorhandenen Nitrosylschwefelsäure am stärksten. Dieses Gebiet grösster Beeinflussung wird mit Erhöhung der Temperatur noch mehr nach der konzentrierten Säure zu rücken. Es schien mir daher von Interesse für die Theorie des Bleikammerprozesses, unter Vernachlässigung des anwesenden Schwefeldioxyds zu prüfen:

1. wie rasch die Hydrolyse in verschiedenen Schwefelsäure-Wassergemischen vor sich geht;

2. welche Gleichgewichte sich in den verschiedenen Gemischen, vor allem auch bei verschiedenen Temperaturen einstellen.

3. Geschwindigkeit der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure-Wassergemischen.

Reine Nitrosylschwefelsäure wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd in rauchende Salpetersäure bis zur nur noch schwach-gelben Färbung des Kristallbreies dargestellt. Sie wurde durch Auswaschen mit trockenem Stickstofftrioxyd und Ausbreiten auf porösem verglühtem Porzellan gereinigt und zuerst über Schwefelsäure, dann wochenlang über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Der Permanganattiter diente zur Prüfung der Reinheit.

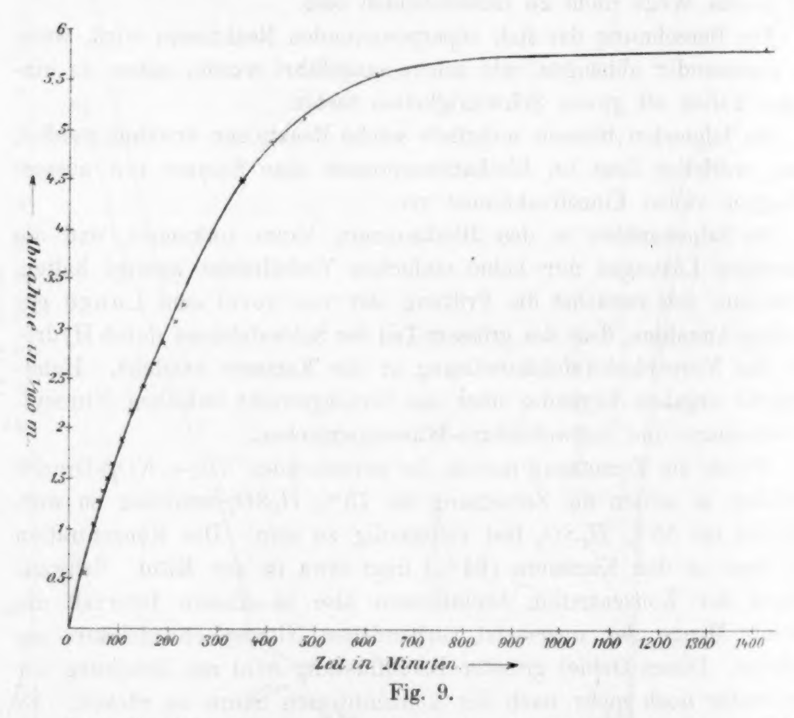


Fig. 9.

Für die Zersetzungsversuche wurde der Veleysche Apparat benutzt, ein im Thermostaten ruhig stehender Zylinder, über dessen Inhalt ein rascher Stickstoffstrom geleitet wurde. Es wurde käuflicher Stickstoff benutzt, der aus 96·4 % N_2, 3·2 % O_2 und 0·4 % CO_2 bestand.

Es wurden so die folgenden Versuche angestellt.

I. In 210 ccm H_2SO_4 0·803 mol. wurde $HSNO_5$ zu 0·059 mol. gelöst. Es löste sich äusserst rasch. Die Temperatur betrug 25°. Die Kurve, die diesen Versuch darstellt, zeigt Fig. 9.

t	$a-x$	x	$\frac{10^{-5}}{t} \log \frac{a}{a-x}$
30′	5·33	0·54	142
53	4·84	1·03	158
63	4·59	1·27	170
73	4·49	1·37	159
83	4·37	1·50	155
93	4·23	1·64	150
113	3·98	1·89	149
134	3·65	2·22	154
153	3·43	2·44	153
173	3·21	2·66	152
193	2·99	2·87	151
213	2·80	3·07	151
233	2·60	3·27	152
355	1·36	4·51	179
409	1·00	4·87	188
485	0·74	5·13	185
625	0·29	5·57	208
1439	0·025	5·84	165

Die Konstante beträgt also im Mittel $152·5 . 10^{-5}$. Da schon ganz geringe Titrierfehler grosse Änderungen der Konstanten verursachen, so in der Mitte der Beobachtungszeit $^1/_{100}$ ccm Fehler statt 152·0: 154·2 ergibt, so wird man die Reaktionsordnung als durchaus innerhalb der Fehlergrenzen zu erster Ordnung annehmen. x ist die Abnahme des Permanganattiters. Das Ergebnis macht den Eindruck, als ob wir es nur mit dem Entweichen von Stickoxyd aus einer damit übersättigten Lösung zu tun hätten (vergl. Schönbein, loc. cit.), denn ein solches findet zweifellos statt, und zwar mit keineswegs unmessbar grosser oder kleiner Geschwindigkeit. Das erkennt man am Perlen der Flüssigkeit. Falls sich nun hierzu noch ein chemischer Vorgang addierte, wäre es zwar möglich, aber immerhin nicht wahrscheinlich, dass der Vorgang so einfachen Typus, wie der vorliegende zeigte. Man kann also annehmen, dass die Nitrosylschwefelsäure sehr rasch hydrolysiert wird zu HNO_2 und H_2SO_4, dass die HNO_2 ihrerseits unmessbar rasch zu HNO_3, H_2O und NO zerfällt, dessen Entweichen wir messen. Diese Annahme liesse sich dadurch prüfen, dass man die Entweichungsgeschwindigkeit von NO aus einer damit übersättigten Lösung in einem indifferenten Lösungsmittel misst (vgl. Versuche von v. Baeyer und Berthelot).

Bei dem eben erwähnten Versuch fand ein fortwährendes leichtes Perlen der Flüssigkeit statt, so dass eine Verzerrung der Ergebnisse durch zu langsame Mischung ausgeschlossen erschien. Bei den nun folgenden Versuchen jedoch wurde diese Schwierigkeit, die Veley

nicht berücksichtigte, ganz vermieden, indem der Stickstoff in geregeltem, sehr raschem Strom mit einer Mariotteschen Flasche durch die Flüssigkeit getrieben wurde. Es ergaben sich die folgenden Resultate.

II. 200·20 ccm H_2O. Temp. 25°; dazu 2·1760 g $HSNO_5$ = 0·083-mol. siehe Fig. 10.

Zeit	$a-x$	x
15′	1·06	7·51
85	0·89	7·67
985	0·36	8·21
2775	0·05	8·25

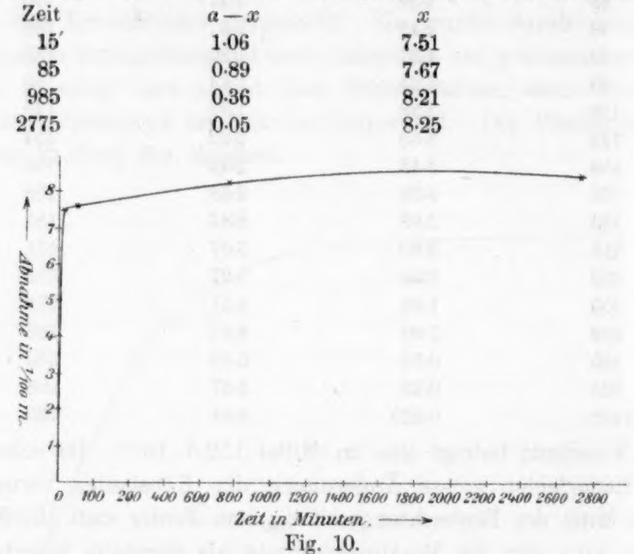


Fig. 10.

III. 200·20 ccm H_2SO_4, 0·105-molar. Temperatur 25°. Dazu 2·3427 g $HSNO_5$ = 0·092-molar. Siehe Fig. 11.

Zeit	$a-x$	x
10′	1·81	7·39
30	1·79	7·91
140	1·03	8·17
200	0·59	8·69
1065	0·14	9·07

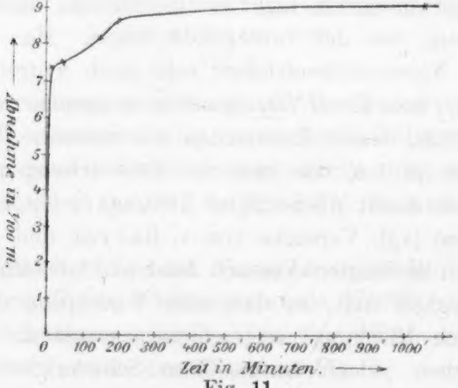


Fig. 11.

IV. 100·1 ccm H_2SO_4; 0·123-molar. Temperatur 25°.
Dazu 1·1111 g $HSNO_5$ = 0·0873-molar. Siehe Fig, 12a.

Zeit	$a-x$	x	$\frac{10^{-4}}{t}\log\frac{a}{a-x}$
20′	3·61	5·13	19·2
50	1·98	6·76	12·9
70	1·49	7·24	10·0
110	0·78	7·95	9·5
140	0·62	8·12	—
190	0·35	8·38	—
250	0·14	8·59	—
350	—	8·73	—

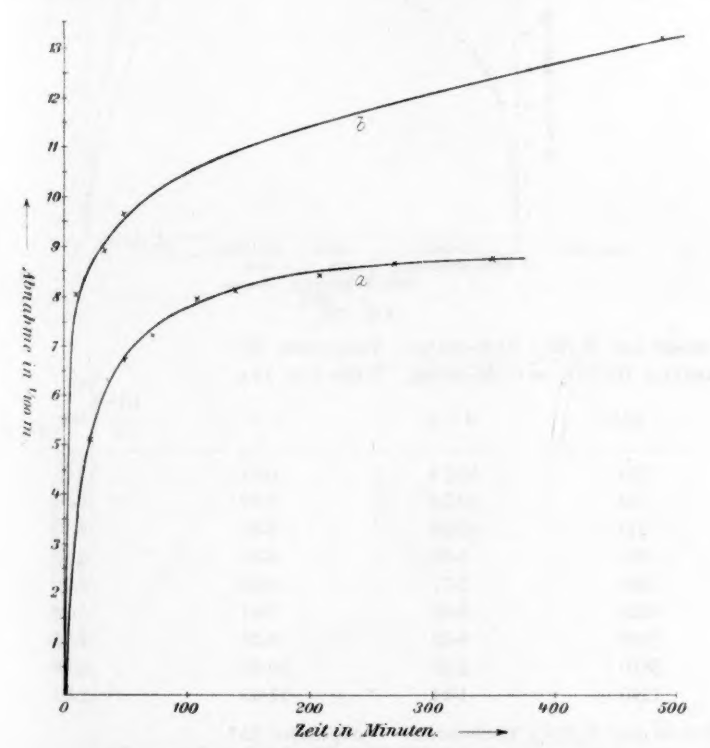


Fig. 12.

V. 200·20 ccm H_2SO_4; 0·123-molar. Temperatur 25°.
Dazu 3·2770 g $HSNO_5$ = 0·129-molar. Siehe Fig. 12b.

10′	5·73	8·04	39·6
30	4·85	8·94	15·3
50	4·05	9·73	10·7
510	0·45	13·32	2·9

VI. 200·20 ccm H_2SO_4; 9·58-molar. Temperatur 25°,
2·1191 g $HSNO_5$ = 0·0833-molar. Siehe Fig. 13.

Zeit	$a-x$	x	$\frac{10^{-4}}{t} \log \frac{a}{a-x}$
10′	7·56	0·77	4·20
50	5·91	2·42	2·98
70	5·25	3·08	2·30
90	4·26	4·07	3·25
1590	—	8·83	—

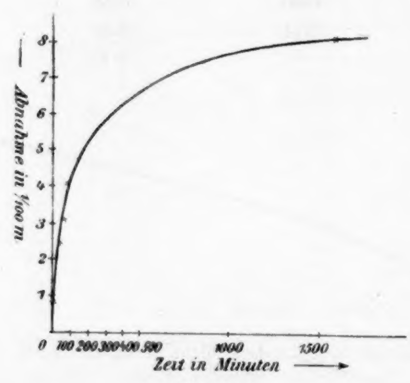


Fig. 13.

VII. 200·20 ccm H_2SO_4; 10·85-molar. Temperatur 25°.
3·4611 g $HSNO_5$ = 0·136-molar. Siehe Fig. 14a.

Zeit	$a-x$	x	$\frac{10^{-4}}{t} \log \frac{a}{a-x}$
20′	12·79	0·81	13·5
40	12·58	1·02	8·51
350	10·09	3·50	3·75
370	9·80	3·80	3·85
380	9·77	3·83	3·79
1320	5·96	7·61	1·96
1500	5·32	8·28	2·74
2810	2·92	10·68	2·38
4240	1·91	11·69	2·01

VIII. 200·20 ccm H_2SO_4; 10·85-molar. Temperatur 25°.
3·4971 g $HSNO_5$ = 0·137-molar. Siehe Fig. 14b.

Zeit	$a-x$	x	$\frac{10^{-4}}{t} \log \frac{a}{a-x}$
20′	13·23	0·51	8·51
50	12·39	1·35	9·06
80	12·02	1·73	7·33
200	9·88	3·87	7·21
360	8·05	5·69	6·48
500	7·01	6·73	5·86
670	6·30	7·44	5·06

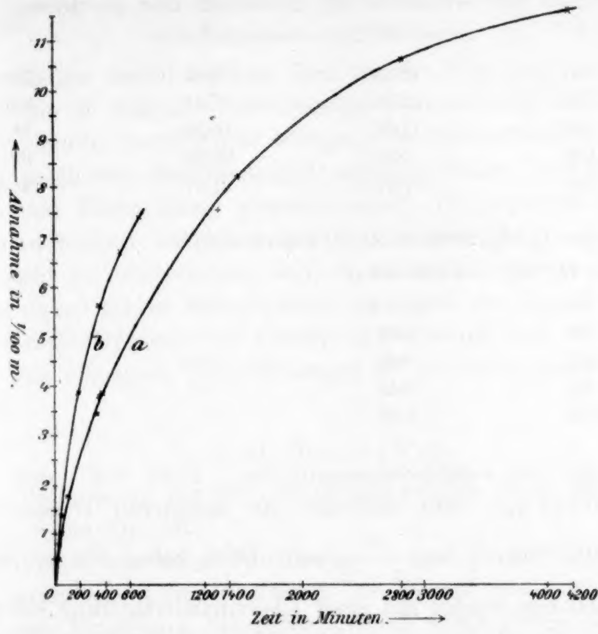


Fig. 14.

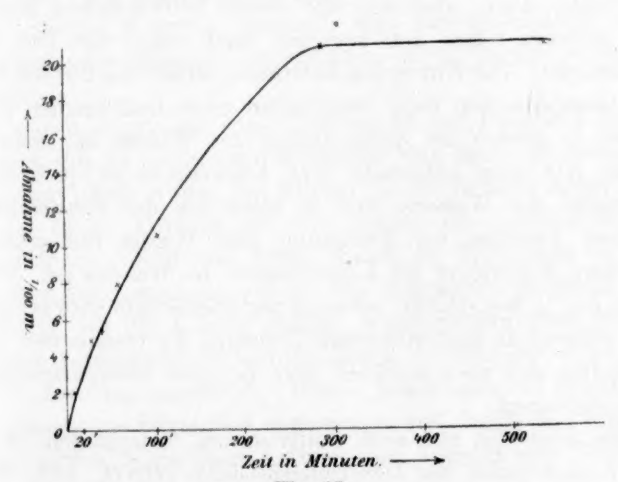


Fig. 15.

IX. 100·10 ccm H_2SO_4; 11·91-molar. Temperatur 25°,
2·7522 g $HSNO_5$ = 0·213-molar. Siehe Fig. 15.

Zeit	$a-x$	x	$\frac{10^{-4}}{t} \log \frac{a}{a-x}$
10'	19·21	2·10	45·0
30	17·36	4·94	29·7

Zeit	$a-x$	x	$\frac{10^{-4}}{t} \log \frac{a}{a-x}$
41	15·69	5·61	32·5
60	13·39	7·91	33·7
100	11·02	10·29	28·8
290	0·35	20·96	61·8
543	0·23	21·07	36·3

X. 200·20 ccm H_2SO_4; 20·32-molar. Temperatur 25°.
2·2132 g $HSNO_5$ = 0·0866-molar.

Zeit	$a-x$	x
80'	8·66	—
203	8·48	0·18
1080	8·48	—
2713	8·48	—

Bei der Schwefelsäurekonzentration, 11·91 mol., und der von $HSNO_5$, 0·213 mol., tritt nochmals ein annähernd konstanter Wert, etwa 300.10^{-5} für $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ auf. Doch haben wir es bei diesen Zerfallsreaktionen wieder mit einer Übereinanderlagerung einer ganzen Anzahl von Einzelvorgängen zu tun, deren Feststellung vielleicht auf diesem Wege allein, aber nur mit einem beträchtlichen Zeitaufwand möglich gewesen wäre. Ich begnügte mich daher mit dem Ergebnis dieser Versuche: Die Nitrosylschwefelsäure zerfällt bei 25° mit Schwefelsäure-Wassergemischen beim Durchleiten eines indifferenten Gases um so rascher, je grösser die Konzentration des Wassers ist, unter Entbindung von NO, dem umsomehr NO_2 beigemischt ist, je geringer die Konzentration des Wassers, und je höher die der Schwefelsäure ist. Die andern Produkte der Zersetzung sind Wasser und umsoweniger Salpetersäure, je geringer die Konzentration des Wassers ist. Verdünnte Lösungen (ca. $^1/_2$ Mol. H_2SO_4) scheinen nur übersättigte Stickoxydlösungen zu sein, während in konzentriertern Lösungen die chemischen Vorgänge der Hydrolyse sich noch merklich über die reine Übersättigungserscheinung darüberlagern.

Es handelte sich nun noch weiter darum, festzustellen, ob und bei welcher Konzentration der Zersetzungsprodukte (HNO_3, NO_2, NO, H_2O, H_2SO_4), sich Gleichgewichte einstellen. Für den Zweck vorliegender Untersuchung von Bleikammerreaktionen kam dabei nur in Betracht, die Verteilung von Oxydstickstoff zwischen flüssiger und Gasphase für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen festzulegen. Dieser Aufgabe ist der folgende Teil der Arbeit gewidmet.

4. Die Einwirkung von Stickoxyd auf Gemische von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser.

Vorversuche hatten ergeben, dass bei der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure in stärkern Schwefelsäuren, namentlich in höherer als Zimmertemperatur, beträchtliche Mengen von Stickstoffdioxyd auftraten, und dass zu gleicher Zeit Stickoxyd, salpetrige Säure, Nitrosylschwefelsäure (?) und Salpetersäure anwesend sind. Da salpetrige Säure und Nitrosylschwefelsäure analytisch und physikochemisch in schwefelsaurer Lösung nicht zu unterscheiden sind, so musste auf eine gesonderte Behandlung dieser beiden Komponenten verzichtet werden. Frühere Arbeiten über die Dynamik der Nitrosylschwefelsäure habe ich schon erwähnt. Den folgenden Untersuchungen sei ein methodischer Teil vorangestellt.

a. Methodischer Teil.

Zur Bestimmung der beregten Gleichgewichte diente nachstehender Apparat. Siehe Fig. 16.

Er bestand aus einer Vorrichtung *A* zum Darstellen und Aufbewahren, sowie zum Unterdrucksetzen von reinem Stickoxyd, einer Bürette *B* zum Entnehmen bekannter Mengen dieses Gases, einem Manometer *C* und dem Reaktionsgefäss *D*.

Das Stickoxyd wurde chemisch rein aus Quecksilber und einer 5% Nitrosylschwefelsäure enthaltenden 95% starken Schwefelsäure entwickelt[1]).

Es wurde durch das enge Trichterrohr der Flasche *a* Quecksilber eingegossen, bis es nur wenige Millimeter vom Rand der weitern Röhre entfernt war; dann wurde die Nitrose durch dieselbe Röhre gedrückt, indem der kleine Trichter bis oben gefüllt, ein durchbohrter Stopfen mit Glasrohr aufgesetzt und durch Blasen die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest hineingepresst wurde. Die Flasche wurde beinahe bis zum obern Schliff mit der Lösung gefüllt. Messingfedern verhinderten, dass der Stopfen herausgedrückt wurde. Durch *c* wurde das entwickelte Gas seiner Verwendung zugeführt. War *c* geschlossen, so konnte durch *b* die ausgebrauchte Flüssigkeit entnommen und durch den Trichter neue zugefügt werden, ohne dass Luft in den Apparat oder Stickoxyd aus dem Apparat dringen konnte.

Die Entwicklung des Gases tritt ohne Schütteln nur langsam ein; Schütteln bewirkt in den ersten Sekunden keine merkliche Veränderung, dann wird die Flüssigkeit hellviolettblau, und von diesem Augenblick

[1]) Siehe **Emich**, Wiener Monatshefte **13**, 74 (1892).

an treten Stickoxydblasen auf. Sowie die Flüssigkeit ganz entfärbt ist, ist auch die Entwicklung zu Ende und alle $HSNO_5$ zerstört. Auf diesen Vorgang werde ich noch im fünften Abschnitt zurückkommen. Da Stickoxyd mit der durch das Gummi hereindiffundierten Luft in

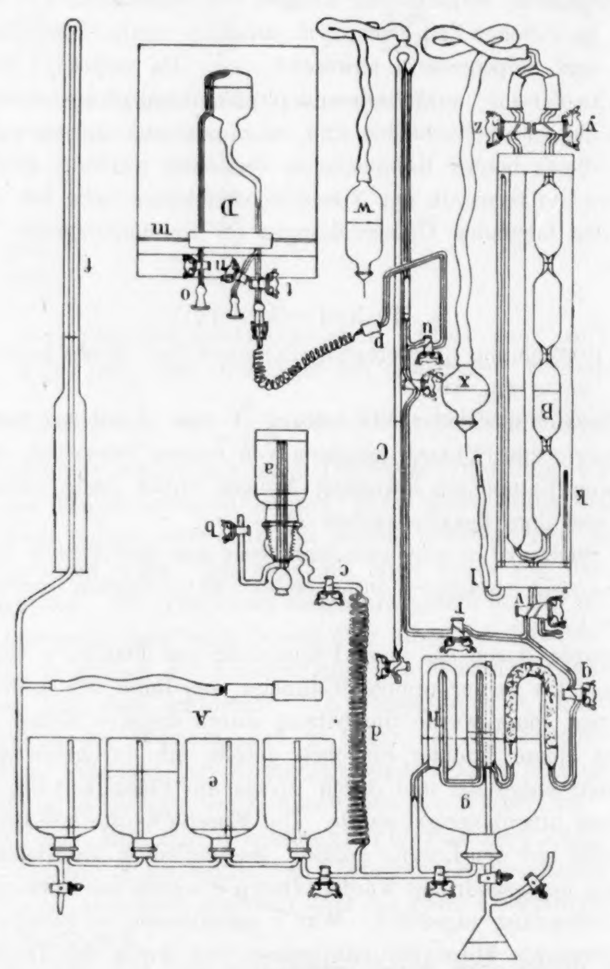


Fig. 16.

Kautschukschläuchen reagiert unter teilweiser Zerstörung der Schläuche, Bildung von Stickoxydul und Verunreinigung des Stickoxyds mit Luftstickstoff, so habe ich alle Kautschukverbindungen vermieden und Glas statt ihrer verwendet, dem ich die notwendige Biegsamkeit dadurch verlieh, dass ich ihm die Gestalt einer langen Spiralröhre von ca. 3·5 cm

Windungsdurchmesser gab. Derartige Spiralen hat schon Estreicher[1]) verwendet. Auch Ebert[2]) führt sie in seiner Anleitung zum Glasblasen an. Ich benutzte sie in den zur Achse senkrechten Richtungen, wo sie ungemein stark beansprucht werden können. Die Windungen hatten einen gegenseitigen Abstand von 1 cm und bestanden aus Röhren von ca. 3·5 mm Durchmesser und wenig über 0·5 mm Wandstärke (also ca. 2 bis 2·5 mm Lichtweite). Die bei *d* gezeichnete Feder hatte eine Länge von 50 cm (6 m Röhrenlänge) und gestattete, ohne zu brechen, Ausbiegung nach jeder Seite um weit mehr als 90°. Zum Schütteln der Entwicklungsflasche fasste man die Glasfeder leicht mit der Linken wenig oberhalb ihrer Mitte, um Schwingen zu verhüten, und konnte nun mit der Rechten so stark schütteln, als man wollte, ohne ein Brechen befürchten zu müssen. (Solche Glasfedern liefert Glasbläser O. Pressler, Leipzig, Brüderstr.) Durch Variation des Windungsradius kann man mehr oder weniger steife Federn erhalten. In der Längsrichtung ertragen sie nur ziemlich geringe Deformation, wohl aber widerstehen sie auch nicht unbeträchtlicher Torsion. Das Gas wurde im Gasometer *g* über konzentrierter Natriumnitritlösung aufbewahrt, die wenigstens in der kurzen Zeit, während der das Gas darüber verweilte, keinerlei chemische Veränderung desselben hervorrief. Dass so lange keine solche eingetreten war, wurde durch Gasanalysen ab und zu konstatiert. Der Gasrest im Gasometer wurde je nach ein bis zwei Tagen entfernt, denn mehrwöchentliches Stehen von Stickoxyd über Natriumnitrit erzeugt einige Prozente Stickoxydul. Um mitunter auf das Gas einen Überdruck bis zu $1^1/_2$ Atmosphären ausüben zu können, waren die Flaschen *e* aufgestellt, die mit Natriumnitritlösung gefüllt waren. Eine war mit einer Fahrradpumpe verbunden, die drei andern enthielten ausser der Sperrflüssigkeit Stickoxyd. Um zufälliges Steigen des Druckes über die zulässige Höhe zu vermeiden, war ein 1·60 m langes, mit Quecksilber gefülltes Sicherheitsrohr *f* angebracht. Die Wirkungsweise der Druckflaschen bedarf keiner Erklärung. Die Waschflasche *h* war mit konzentrierter Schwefelsäure, *i* mit Phosphorpentoxydasbest beschickt. Beide absorbierten nicht nur Wasser, sondern auch Stickstoffdioxyd. Eine Verunreinigung des Stickoxyds durch Luftstickstoff durch die Natriumnitritlösung war nicht zu fürchten, da mir ein Versuch (Auskochen der mit Luft gesättigten Lösung) nur einen Gehalt von 0·8 ‰ Luft ergab. Die Lösung war aus 6 l Wasser und 3000 g reinem Natriumnitrit bereitet.

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 178 (1899).

[2]) Anleitung zum Glasblasen 1895, 93.

Die Bleiersche Gasbürette *B* bestand aus vier Pipetten, à 50 ccm Inhalt, und einer auch auf der einen Hälfte der Rückseite in $^1/_{10}$ ccm geteilten 50 ccm Bürette. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber. Um rasche Temperaturschwankungen zu vermeiden, befand sich die Bürette in einem Wassermantel, dessen Temperatur τ am Thermometer *k* ersichtlich war. Durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr *l* wurde vor der Ablesung Luft geblasen, um den Wasserinhalt durchzurühren. Die Benutzung der Bürette ergibt sich aus der Figur.

Durch den Friedrichsschen Dreiweghahn gelangte das Gas ins Manometer *C*, das mit Spiegelglasskala versehen war, von da durch eine Glasfeder (ca. $2^1/_2$ cm Windungsdurchmesser) ins Reaktionsgefäss *D*. Die Verbindung mit diesem wurde durch einen Schliff bewirkt, der ebenso, wie alle andern Schliffe und Hähne, durch Messingspiralen am Undichtwerden verhindert und mit der von Travers[1]) angegebenen Hahnschmiere aus Kautschuk, Vaseline und Paraffin gedichtet wurde. Flüssigkeitsproben konnten durch eine 0·8 mm weite Kapillare durch *o* in eine Pipette gedrückt werden, deren Schliff in *o* hereinpasste. Sie spaltete sich wenig oberhalb *o* in vier Einzelpipetten mit je zwei Marken, deren jede durch zwei Hähne völlig abgeschlossen werden konnte.

Zur Herstellung von Pipetten habe ich nicht die üblichen dünnwandigen Röhren benutzen lassen (auch nicht für gewöhnliche Pipetten), sondern mehrere Millimeter starke, ungefähr 2 mm weite Kapillarröhren, die, wenn einigermassen sorgfältig gekühlt, mehr als die dreifache Lebenszeit einer gewöhnlichen Pipette aufweisen, ein Vorzug, der bei selbst geeichten Pipetten beachtenswert ist.

In *n* passte ein durchbohrter Schliffstopfen, der durch eine kurze Glasfeder mit einer Bunteschen Gasbürette verbunden werden konnte.

Um rasch und bequem verschiedene Temperaturen reproduzieren zu können, setzte ich eine abwechselnd auf etwa 0·5 mm eingezogene und dann wieder erweiterte Röhre anstatt des üblichen Reservoirs an einen gewöhnlichen Thermoregulator. Ich gewann dadurch die Möglichkeit, Temperaturen zwischen 20 und 80° bis auf 0·1—0·2° genau, rasch und ganz mühelos zu reproduzieren. Die Regelung des Gaszuflusses geschah mittels dieses Regulators elektromagnetisch durch die Vorrichtung von O. Hahn[2]).

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch für physiko-chemische Messungen (2. Aufl.) 1902, 154.

[2]) Diese Zeitschr. **44**, 19 (1903).

Das Reaktionsgefäss wurde um die Achse m in rasche hin- und hergehende Schüttelbewegung versetzt. Die Glasfeder wurde bei p durch ein Stückchen steifen Gummischlauch weich festgehalten und hat die tägliche Benutzung während nahezu eines halben Jahres ohne jede sichtbare Veränderung ertragen.

Der Gang eines Versuchs war, wie folgt: B wurde bis zu den obern Marken mit Quecksilber gefüllt, der Hahn u geschlossen, an o die Wasserluftpumpe angeschlossen und ausgepumpt. Dann wurde Stickoxyd ins Reaktionsgefäss eingelassen und dieses Vorgehen fünfmal wiederholt. Der Luftrest konnte dann noch höchstens $^1/_{30}\,^0/_{00}$ betragen. Der Hahn bei o wurde geschlossen, ebenso der Hahn q. Dann wurde der Druck p gemessen und der Barometerstand π_1, die Temperatur t_1 der Zimmerluft, die τ_1 des Wassermantels und die ϑ_1 des Thermostaten.

Bekannt war das Volumen der von Luft umgebenen, mit Stickoxyd gefüllten Kapillaren v_a (mit Hilfe des Gay-Lussac-Boyleschen Gesetzes bestimmt) und das Volumen des Reaktionsgefässes v_β (ausgewogen), das nach der Formel $v_\beta[1 + \beta(\vartheta_1 - 15)]$ von 15° auf die andern Temperaturen umgerechnet wurde ($\beta = {}^3/_{40000}$). Aus diesen Daten ergab sich die Stickoxydmenge im Apparat. Dann wurde w so tief gesenkt, als möglich war, ohne Luft in den Apparat zu saugen. Die Hähne z und y wurden geöffnet, bis das Quecksilber an den untern Marken stand. Daraufhin wurde w mit Hilfe einer Feinstellschraube gehoben, bis das Quecksilber im Manometer an der Nullmarke stand, und t wurde geschlossen. Dann wurde o mit Hilfe einer Kapillarpipette so hoch mit der einzufüllenden Flüssigkeit gefüllt, dass die ebenfalls mit dieser Flüssigkeit gefüllte Schliffpipette beim Einsetzen in den Schliff alle Luft und noch ein wenig Flüssigkeit aus dem Schliff verdrängen musste. Dann liess man die Flüssigkeit bis zur untern Marke ins Reaktionsgefäss einfliessen. Menge und Zusammensetzung der Flüssigkeit waren bekannt. Während auf die gewünschte Temperatur geheizt wurde, füllte man die Gasbürette und die Kapillare bis etwas über Atmosphärendruck mit Stickoxyd nach und las Drucke, Volumen und Temperaturen ab. Das Nachfüllen geschah immer in der Weise, dass die Menge des vor dem Füllen noch vorhandenen Gases und die des am Ende der Füllung vorhandenen gemessen wurde. Die Differenz gab das zugeführte. War die gewünschte Temperatur erreicht, so wurde kurze Zeit der Schüttelmechanismus betätigt und immer von Zeit zu Zeit die Verbindung mit dem Stickoxydreservoir vorsichtig hergestellt. Der Druck wurde durch Nachfüllen von Quecksilber in die Bürette annähernd konstant erhalten.

Nahm schliesslich die Flüssigkeit kein Gas mehr auf, d. h. trat keine Druckabnahme mehr ein, so wurden die zugehörigen Drucke, Temperaturen und Volumina abgelesen und zur Probenahme von Gas und Flüssigkeit geschritten. Auf *o* wurde die Pipette mit Messingfedern befestigt, an *n* die Buntesche Gasbürette angesetzt. Zunächst wurde bei geschlossenem Hahn *u* und *t* ein Druck von etwa $^3/_4$ Atmosphären im Stickoxydvorrat hergestellt. Dann wurde mit Hilfe einer Quecksilberbirne die Buntesche Bürette mitsamt der zugehörigen Glasfeder bis zum Hahn *n* leergepumpt. Dann erst folgte die eigentliche Probenahme. *n* wurde geöffnet und nach $^1/_4$—$^1/_2{}'$ wieder geschlossen, sofort *u* und *t* geöffnet und dann der Hahn *o*. Waren die Pipetten bis weit über die Marken gefüllt, so wurden ihre Hähne geschlossen, und sie wurden vom Schliff *o* gelöst. Der obere Hahn der Bunteschen Bürette wurde gleichfalls geschlossen und auch sie vom Apparat gelöst und alle beide zur Analyse gebracht.

Diese geschah bei der Flüssigkeit in der folgenden Weise. Hatten die Pipetten Zimmertemperatur angenommen, so wurden zwei von ihnen in saures Permanganat unter stetem Umrühren abgelassen und in der üblichen Weise titriert. Die dritte liess man in auf — 10° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure einlaufen, worauf sodann Proben mit dem Nitrometer analysiert wurden.

Die Gase wurden analysiert, indem zunächst mit Schwefelsäure Stickoxyd und Stickstoffdioxyd in äquimolarer Menge absorbiert und zugleich auf Atmosphärendruck aufgefüllt wurde. Bei spätern Versuchen wurde diese Absorptionsschwefelsäure mit saurem Permanganat titriert und mit dem Nitrometer ihr Gesamtstickstoffgehalt bestimmt. Der Rest wurde als Stickoxyd in Rechnung gebracht, bei einigen Versuchen auch mit Eisensulfat absorbiert. Die Löslichkeit von Stickoxyd in Schwefelsäure wurde berücksichtigt[1]).

Wie man sieht, liegt weitaus der grösste Versuchsfehler im Entspannen des Gases in ein Vakuum, denn:

1. wird die Flüssigkeit dann Gase abgeben, sie wird stickstoffärmer erhalten werden bei der Probe;

2. wird sich der Gasdruck nicht in $^1/_4{}'$ durch die enge Spirale so völlig ausgleichen, dass man nach dem Gay—Lussac—Boyleschen Gesetz aus den Volumen, Temperaturen und dem Anfangsdruck in Gasbürette und Reaktionsgefäss genau den resultierenden Druck und mit-

[1]) Absorption von NO in konzentrierter H_2SO_4 siehe O. Lubarsch 1886. Inaug.-Dissert. Halle; auch Wied. Ann. **37**, 524. — F. Nettlefold, Chem. News **55**, 28 (1887). — G. Lunge, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1391 (1891).

hin das zur Analyse kommende, auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen berechnen kann.

Letzterer Fehler lässt übrigens doch immer noch annähernde Werte erhalten, wie ich zeigen werde. Bei meinen spätern Versuchen habe ich ihn völlig vermieden durch eine vollständige Gasanalyse. Das Entspannen selbst war nicht zu umgehen, da eine Sperrflüssigkeit, die von einem Gemisch von Stickstoffdioxyd, Stickoxyd und Wasserdampf nicht rasch angegriffen wird, mir nicht bekannt war. Weitere Fehler, die nicht beseitigt wurden, sind: 1. der Dampfdruck unzersetzter Salpetersäure. Da in allen Gasgemischen auch noch kleine Mengen von Stickoxyd gefunden wurden, kann man wohl die Konzentration des Salpetersäuredampfes vernachlässigen; 2. war der Dampfdruck des Wassers über den Lösungen nicht genau bekannt und wurde auf Grund von Annäherungsverfahren angenommen unter Benutzung des Dampfdruckgesetzes[1]). Da diese beiden Fehler zusammen mit den schon erwähnten die übrigen wohl übertreffen, so wird eine ausführliche Darstellung des Einflusses anderer Fehler überflüssig. Wenn ich trotz dieser Ungenauigkeit manche Korrektionen angebracht habe, die in keinem Verhältnis dazu stehen, so geschah das einmal, weil es nicht sicher ist, ob die Fehler in allen Fällen so gross sind, und zweitens, weil die Fehler oft alle in derselben Richtung liegen.

Die Berechnung der Versuche geschah in folgender Weise. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit im Reaktionsgefäss ergibt sich wie folgt:

Ist w die Anzahl Mole NO,
x die Anzahl Mole „N_2O_3“ (inkl. HNO_2, $HSNO_5$),
y die Anzahl Mole NO_2 (inkl. $2\,N_2O_4$),
z die Anzahl Mole HNO_3,
(O) die Anzahl Mole O (abgesehen von H_2SO_4 und H_2O),
(N) die Anzahl Mole N,
(Perm. O) die Anzahl Mole O, der dem Permanganat zur vollständigen Oxydation der ganzen Flüssigkeit entzogen werden musste, so gelten die Gleichungen:

$$w + 3x + 2y + 3z = (O) \tag{1}$$
$$w + 2x + y + z = (N) \tag{2}$$
$$1{\cdot}5w + 2x + 0{\cdot}5y = (\text{Perm. } O) \tag{3}$$
$$w = (\underline{NO}). \tag{4}$$

[1]) Über Dampfdruck von Schwefelsäure-Wassergemischen siehe Regnault, Ann. Chim. Phys. (3) **15**, 129 (1845), sowie E. M. Sorel, loc. cit., beider Angaben in Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation (2. Aufl.), S. 122 und 123 (1893).

I. Der Gesamtsauerstoff (O) setzt sich zusammen aus:

Gesamt-O des Gebildes — O der Gasphase, also:

$$(O) = O_{HNO_3} + O_{NO} - O_{(NO_2)} - O_{(N_2O_4)} - O_{(NO)}, \tag{5}$$

worin: O_{HNO_3} den als HNO_3 zugeführten, O_{NO} den als NO zugeführten } Sauerstoff,

$O_{(NO_2)}$, $O_{(N_2O_4)}$, $O_{(NO)}$ den Gesamtsauerstoff dieser Stoffe in der Gasphase bedeutet.

Ist b. die Anzahl Mole angewandter HNO_3, so ist:

a. $O_{HNO_3} = 3\,\mathrm{b}$. (6)

b. Bedeutet:

δ = Ausdehnungskoeffizient von verdünnter H_2SO_4,
g = Anzahl Mole NO in 1 ccm bei 0^0 und 760 mm,
$v_{1,2,\ldots n}$ = Volumen in der Gasbürette B,
τ_n = Temperatur in der Gasbürette B,
v_α = Volumen der Kapillaren in der freien Luft,
t_n = Temperatur der Kapillaren in der freien Luft,
v_β = Volumen des Reaktionsgefässes,
ϑ_n = Badtemperatur des Reaktionsgefässes,
ϑ_n' = $\vartheta_n - 15^0$,

so wird, da bei den betreffenden Temperaturen von $v_1 + v_\alpha + v_\beta$ auf $v_2 + v_\alpha + v_\beta$ expandiert wird:

$$p_2 + \pi_2 = (p_1 + \pi_1)\frac{\dfrac{v_1}{1+\alpha\tau_1} + \dfrac{v_\alpha}{1+\alpha t_1} + \dfrac{v_\beta(1+\beta\vartheta_1')}{1+\alpha\vartheta_1}}{\dfrac{v_2}{1+\alpha\tau_2} + \dfrac{v_\alpha}{1+\alpha t_2} + \dfrac{v_\beta(1+\beta\vartheta_2')}{1+\alpha\vartheta_2}} \tag{7}$$

und ferner:

$$O_{NO} = \frac{g}{760}\Big[(p_1+\pi_1)\left\{\frac{v_1}{1+\alpha\tau_1} + \frac{v_\alpha}{1+\alpha t_1} + \frac{v_\beta(1+\beta\vartheta_1')}{1+\alpha\vartheta_1}\right\} - (p_2+\pi_2)\left\{\frac{v_2}{1+\alpha\tau_2} + \frac{v_\alpha}{1+\alpha t_2}\right\} + (p_3+\pi_3)\left\{\frac{v_3}{1+\alpha\tau_3} + \frac{v_\alpha}{1+\alpha t_3}\right\} - \cdots + \cdots - (p_n+\pi_n)\left\{\frac{v_n}{1+\alpha\tau_n} + \frac{v_\alpha}{1+\alpha t_n}\right\}\Big]. \tag{8}$$

c. $O_{(NO_2)} = 2(NO_2)$, worin (NO_2) die Anzahl Mole NO_2 Gas, (9)

$$(NO_2) = (C_{NO_2})\cdot[v_\beta(1+\beta\vartheta_1') - c(1+\delta\vartheta_1')], \tag{10}$$

$$(C_{NO_2}) = \frac{p_{NO_2}}{760}\cdot g\cdot\frac{1}{1+\alpha\vartheta_n}, \tag{11}$$

worin c das Volumen der flüssigen Phase bei 15^0, p_{NO_2} den Partialdruck von NO_2 in mm Hg, (C_{NO_2}) die Konzentration von NO_2-Gas in

der Gasphase in Mol/Liter bedeuten. p_{NO_2} wird mit Hilfe der Gasanalyse bestimmt. $NO_2 + NO$ wird in äquimolaren Mengen von H_2SO_4 aufgenommen. Es bleiben m (auf 0° und 760 mm reduzierte) ccm Gas (NO) zurück. $\lambda_{\vartheta_3}.n$ ccm NO bleiben in den n ccm H_2SO_4 als solches gelöst, wo λ_{ϑ_3} den Absorptionskoeffizienten bei der betreffenden Temperatur bedeutet. Die Abweichung des herrschenden vom Normaldruck kommt für dieses Korrektionsglied nicht in Betracht.

A. Es wurde das Gas nicht weiter analysiert. Ist v_2' das Gasvolumen in der Buntebürette, ϑ_3' seine Temperatur, t_n' die der Luft, so ist der nach der Gasprobenahme resultierende Gesamtdruck $(p_2 + \pi_2)'$ im Idealfall durch die folgende Gleichung gegeben:

$$(p_2 + \pi_2)' = \frac{\dfrac{(p_n + \pi_n)[v_\beta(1+\beta\vartheta_1') - c(1+\delta\vartheta_1')]}{1+\alpha\vartheta_n}}{\dfrac{v_\beta(1+\beta\vartheta_1') - c(1+\delta\vartheta_1')}{1+\alpha\vartheta_n} + \dfrac{v_2'}{1+\alpha\vartheta_3'} + \dfrac{8{\cdot}70}{1+\alpha t_n'}}, \quad (12)$$

8·70 ist das Volumen, das in diesem Fall von Luft umgeben war, ein Teil der Gasbürette.

Aus (12) ergibt sich das zur Analyse benutzte, auf 0° und 760 mm reduzierte Gasvolumen zu:

$$\mu = \frac{(p_2+\pi_2)'}{760}\left(\frac{v_2'}{1+\alpha\vartheta_3'} + \frac{8{\cdot}70}{1+\alpha t_n'}\right). \quad (13)$$

Um die Partialdrucke der einzelnen Gase beim Gesamtdruck $(p_2 + \pi_2)'$ in der Bürette zu finden, benutzen wir die folgenden Beziehungen:

$$p_{H_2O\vartheta_3} + p'_{NO} + p'_{NO_2} + p'_{N_2O_4} = (p_2 + \pi_2)', \quad (14)$$

$$\frac{p'^2_{NO_2}}{K} = p'_{N_2O_4}, \quad (15)$$

$$p'_{NO} = \frac{(1+\alpha\vartheta_3').760\,m}{v_2' + 8{\cdot}70} + p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4}. \quad (16)$$

$p_{H_2O\vartheta_3}$ ist der Wasserdampfdruck in der Buntebürette. Gleichung (16) ergibt sich aus nachstehender Überlegung. Nehmen wir an, μ bestünde aus x ccm NO, y ccm NO_2, z ccm N_2O_4, w ccm H_2O, so gilt:

$$x + y + z + w = \mu. \quad (17)$$

Da nun mit y ccm $NO_2 + 2z$ ccm N_2O_4 ebensoviel NO absorbiert wird zur Bildung von $HSNO_5$ und ausserdem noch $\lambda_n.n$, so gilt, wenn m ccm (reduzierte) Gas zurückbleiben, in die schon $\lambda_n.n$ inbegriffen sind:

$$x = m + y + 2z, \quad (18)$$

und da ferner:

$$x = \frac{p'_{NO}}{760}\left\{\frac{v_2'}{(1+\alpha\vartheta_3')} + \frac{8{\cdot}70}{1+\alpha t_n'}\right\}$$

mit einer erlaubten Kürzung:

$$x = \frac{p'_{NO}}{760} \cdot \frac{v_2' + 8{\cdot}70}{1 + \alpha\vartheta_3'}, \tag{19}$$

$$y = \frac{p'_{NO_2}}{760} \cdot \frac{v_2' + 8{\cdot}70}{1 + \alpha\vartheta_3'}, \tag{20}$$

$$z = \frac{p'_{N_2O_4}}{760} \cdot \frac{v_2' + 8{\cdot}70}{1 + \alpha\vartheta_3'}, \tag{21}$$

so wird aus (18), (19), (20) und (21) Gleichung (16). Also aus (14), (15), (16):

$$p_{H_2O\vartheta_3} + \frac{760\,(1 + \alpha\vartheta_3').\,m}{v_2' + 8{\cdot}70} + 2\,p'_{NO_2} + \frac{3\,p'^2_{NO_2}}{K} = (p_2 + \pi_2)'. \tag{22}$$

Hieraus:

$$p'^2_{NO_2} + {}^2/_3 K p'_{NO_2} = \left\{(p_2 + \pi_2)' - p_{H_2O\vartheta_3} - \frac{(1 + \alpha\vartheta_3)'.760.m}{v_2' + 8{\cdot}70}\right\}\frac{K}{3} = \chi. \tag{23}$$

Daraus erhält man:

$$p'_{NO_2} = -\frac{K}{3} + \sqrt{\chi + \frac{K^2}{9}}. \tag{24}$$

Der Druck im Reaktionsgefäss (R. G.) setzt sich zusammen aus:

$$p_{H_2O\vartheta_n} + p''_{NO} + p''_{NO_2} + p''_{N_2O_4} = (p_2 + \pi_2)' \tag{25}$$

ferner gilt:

$$\frac{p''^2_{NO_2}}{K_1} = p''_{N_2O_4} \tag{26}$$

und:

$$\frac{p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4}}{p'_{NO}} = \frac{p''_{NO_2} + 2p''_{N_2O_4}}{p''_{NO}}. \tag{27}$$

Die letztere Gleichung folgt daraus, dass das Verhältnis der Gesamtmole NO_2(N_2O_4 auch als NO_2 berechnet) zu den Molen NO in beiden Gefässen gleich sein muss. Aus (27) folgt:

$$p''_{NO} = (p''_{NO_2} + 2p''_{N_2O_4}) \cdot \frac{p'_{NO}}{p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4}}, \tag{28}$$

aus (25):

$$p''_{NO} = (p_2 + \pi_2)' - p_{H_2O\vartheta_n} - p''_{NO_2} - p''_{N_2O_4}. \tag{29}$$

Aus beiden durch Gleichsetzen und Umformen:

$$p''^2_{NO_2} + p''_{NO_2} \cdot K_1 \cdot \frac{p'_{NO} + p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4}}{2(p'_{NO} + p'_{N_2O_4}) + p'_{NO_2}} = K_1 \frac{(p_2 + \pi_2)' - p_{H_2O\vartheta_n}}{\dfrac{2p'_{NO}}{p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4}} + 1}. \tag{30}$$

Dies sei gleich:

$$p''^2_{NO_2} + p''_{NO_2} \cdot \varphi = \omega, \tag{31}$$

hieraus:

$$p''_{NO_2} = -\frac{\varphi}{2} + \sqrt{\omega + \frac{\varphi^2}{4}} \tag{32}$$

p''_{NO_2} und $p''_{N_2O_4}$ sind die absoluten Partialdrucke der beiden Gase im dilatierten Gas nach der Probenahme im R. G. Sind in der Kapillarspiralfeder die Partialdrucke gleich denen in der Bürette, welche Annahme zulässig ist, so wird die Menge $NO_2 + N_2O_4$ im ganzen Gebilde in der Gasphase in Molen NO_2 ausgedrückt:

$$= \frac{g}{760}\left\{\frac{(p''_{NO_2} + 2p''_{N_2O_4})\{v_\beta(1+\beta\vartheta'_n) - c(1+\delta\vartheta'_n)\}}{1+\alpha\vartheta_n} + (p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4})\left\{\frac{13{\cdot}82}{(1+\alpha t_n')} + \frac{v_2'}{(1+\alpha\vartheta_3')}\right\}\right\}. \quad (33)$$

Es sind nun, wenn der Partialdruck eines Gases $= p_n$, die Anzahl Mole desselben:

$$= \frac{p_n}{760}\cdot\frac{v}{1+\alpha t}\cdot g, \quad (34)$$

also wird:

$$p_{NO_2} + 2p_{N_2O_4} = p''_{NO_2} + 2p''_{N_2O_4} + \frac{(p_{NO_2}' + 2p_{N_2O_4}')\left\{\frac{13{\cdot}82}{(1+\alpha t_n')} + \frac{v_2'}{(1+\alpha\vartheta_3')}\right\}(1+\alpha\vartheta_n)}{v_\beta(1+\beta\vartheta_n') - c(1+\delta\vartheta'_n)} = \sigma. \quad (35)$$

13·82 ist in diesen Fällen an die Stelle von 8·70 getreten, indem der Inhalt der kurzen Glasfeder noch addiert werden musste.

Zu (35) kommt analog (26) und (30) noch die Gleichung:

$$\frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = K_1, \quad (36)$$

da es sich um dieselbe Temperatur, wie bei (30) und (31) handelt. Man findet aus (35) und (36):

$$p^2_{NO_2} + \frac{K_1 p_{NO_2}}{2} = \frac{K_1\sigma}{2} \quad (37)$$

und daraus:

$$p_{NO_2} = -\frac{K_1}{4} + \sqrt{\frac{K_1}{2}\left(\sigma + \frac{K_1}{8}\right)}, \quad (38)$$

daraus mit (36):

$$p_{N_2O_4} = \frac{p^2_{NO_2}}{K_1}. \quad (39)$$

Der Partialdruck des NO ergibt sich analog (35):

$$p_{NO} = p''_{NO} + \frac{(1+\alpha\vartheta_n)p'_{NO}}{v_\beta(1+\beta\vartheta_n') - c(1+\delta\vartheta'_n)}\left(\frac{v_2'}{(1+\alpha\vartheta_3')} + \frac{13{\cdot}82}{(1+\alpha t_n')}\right). \quad (40)$$

Diese Gleichungen von (14) bis (40) gelten nur für den Fall, dass die Gase die empirische Zusammensetzung haben: $xN_2O_3 + yNO$. Es ist nämlich nur in diesem Fall das angegebene Analysenverfahren

(Absorption mit konzentrierter Schwefelsäure) eindeutig anwendbar. Er lässt auch noch eine andere Berechnungsweise zu, wenn man den Gesamtstickstoff der Absorptionsschwefelsäure kennt. Dies führt uns zu den spätern Versuchsmethoden, bei denen noch Gesamtstickstoff und Permanganattiter der Absorptionssäure bestimmt wurde.

B. Hier hat man drei Wege offen. Entweder benutzt man nur den Permanganattiter oder nur den Gesamtstickstoffgehalt oder beide. Die beiden erstern Wege sind nur für den Fall, dass die Zusammensetzung $xN_2O_3 + yNO$ ist, anwendbar. Der letzte lässt sich auch für den Fall $xNO_2 + yN_2O_3$ anwenden.

1. Man benutzt nur den Gesamtstickstoffgehalt. Erhält man aus e' ccm Absorptionssäure l Mol NO, entsprechend l Mol N, dann sind, wenn f die ganze Menge der Absorptionssäure, in der ganzen Menge f:

$$\left(\frac{fl}{e'} - n.\lambda_{\vartheta_3}.g\right) \text{ Mol } N \text{ als } HSNO_5(HNO_2, N_2O_3), \tag{41}$$

und da μ ccm diesen N enthalten, so ist die Konzentration des N in Molen/l (reduziert):

$$\left(\frac{fl}{e'} - n.\lambda_{\vartheta_3}.g\right) \cdot \frac{1}{1000\mu} \text{ Mol}/l. \tag{42}$$

Rechnet man dies um auf NO_2 Mol/l, so muss man die Hälfte hiervon nehmen. Was man dann erhält, ist die Konzentration von NO_2 und N_2O_4, beide als NO_2 berechnet. Drückt man dies in Partialdrucken aus, so findet man:

$$\left(\frac{fl}{e'} - n.\lambda_{\vartheta_3}.g\right) \cdot \frac{1}{2000} = (p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4}) \left(\frac{v_2'}{(1 + \alpha\vartheta_3')} + \frac{8{\cdot}70}{(1 + \alpha t_n')}\right) \frac{g}{760}$$

Dies gibt mit (13):

$$\frac{(p_2 + \pi_2)'}{2000\, g\mu} \cdot \left(\frac{fl}{e'} - n.\lambda_{\vartheta_3}.g\right) = p'_{NO_2} + 2p'_{N_2O_4} = \varrho. \tag{44}$$

Hieraus mit (15):

$$p'_{NO_2} = -\frac{K}{4} + \sqrt{\frac{K}{2}\left(\varrho + \frac{K}{8}\right)}. \tag{45}$$

Diese Gleichung tritt ein für (24).

2. Man benutzt den Permanganattiter der Absorptionsschwefelsäure, was viel grössere Genauigkeit bietet als (1).

Benutzt man e' ccm zur Analyse, und sind f die Gesamtkubikzentimeter, so ist die Gesamtmenge nötigen Sauerstoffs $= i$ und die zur Oxydation von „N_2O_3" wird:

$$\frac{fi}{e'} - n.1{,}5\, \lambda_{\vartheta_3}.g \text{ Mol } O. \tag{46}$$

Da Stickoxyd 1·5 Sauerstoff braucht, Stickstoffdioxyd aber nur 0·5, so ist die Anzahl Mole O zur Oxydation des NO_2:

$$= \frac{1}{4}\left(\frac{fi}{e'} - n.1{\cdot}5\,\lambda_{\vartheta_3}g\right) \text{ Mole } O. \tag{47}$$

Da aber 0·5 Sauerstoff je einem Mol NO_2 entspricht, so ist die Anzahl Mole oxydiertes NO_2

$$= {}^1\!/_2\left(\frac{fi}{e'} - n.1{\cdot}5\,\lambda_{\vartheta_3}.g\right) \text{ Mole } NO_2\,(2\,N_2O_4), \tag{47a}$$

und man erhält analog (44):

$$\frac{(p_2+\pi_2)'}{2000\,g\mu}\cdot\left(\frac{fi}{e'} - n.1{\cdot}5\,\lambda_{\vartheta_3}.g\right) = p'_{NO_2} + 2\,p'_{N_2O_4} = \varrho. \tag{48}$$

3. Man bestimmt durch die Gasanalyse das Verhältnis:

$$\eta = \frac{NO}{NO_2 + 2\,N_2O_4} \text{ Mole.} \tag{49}$$

Das Permanganat, das beide verbrauchen, ist ausgedrückt in Molen O:

$$1{\cdot}5\,y + 0{\cdot}5\,x = 4i; \text{ (da in meinen Versuchen } \frac{f}{e'} = 4), \tag{50}$$

wo y die Anzahl Mole NO, x die Anzahl Mole $(NO_2 + 2\,N_2O_4)$, i die Anzahl Mole verbrauchten Permanganatsauerstoffs.

Der Gesamtstickstoff ist:

$$y + x = 4\,l, \tag{51}$$

wenn l Mole NO gleich ebensoviel N im Nitrometer erhalten werden. Also wird:

$$y = 4i - 2l, \tag{52}$$

$$x = 6l - 4i, \tag{53}$$

also:

$$\eta = \frac{y + mg}{x} = \frac{4i - 2l + mg}{6l - 4i}. \tag{54}$$

Da η in beiden Teilen des Apparats vor und nach der Dilatation gleich ist, so wird:

$$\eta = \frac{p_{NO}}{p_{NO_2} + 2\,p_{N_2O_4}}. \tag{55}$$

Ferner ist, da $p_{(HNO_3)}$ vernachlässigt wird:

$$p_{NO} + p_{NO_2} + p_{N_2O_4} = p_n + \pi_n - p_{H_2O}, \tag{56}$$

$p_{N_2O_4}$ ergibt sich aus (39). Aus (55) folgt zusammen mit (39) und (56):

$$p_{NO_2} = -\frac{(1+\eta)K_1}{2(1+2\eta)} \pm \sqrt{\frac{(p_n + \pi_n - p_{H_2O})}{1+2\eta}K_1 + \frac{(1+\eta)^2 K_1^2}{4(1+2\eta)^2}}. \tag{57}$$

d.

$$O_{N_2O_4} = 4\,(N_2O_4), \tag{58}$$

wo:

$$(N_2O_4) = (C_{N_2O_4})\cdot\{v_\beta(1+\beta\vartheta_1') - c(1+\delta\vartheta_1')\}, \tag{59}$$

worin: $$(C_{N_2O_4}) = p_{N_2O_4} \frac{g}{760(1+\alpha\vartheta_n)}. \qquad (60)$$

e. $$O_{(NO)} = (NO), \qquad (61)$$

wo: $$(NO) = (C_{NO}) \cdot \{v_\beta(1+\beta\vartheta_1') - c(1+\delta\vartheta_1')\} \qquad (62)$$

und: $$(C_{NO}) = \frac{p_{NO} \cdot g}{760(1+\alpha\vartheta_n)}. \qquad (63)$$

II. Der Gesamtstickstoff der Flüssigkeit (N) wurde nitrometrisch bestimmt und ausserdem mit Hilfe der Beziehung:

(N) = Gesamt-N des Gebildes — N der Gasphase.

Die Berechnung dieser Grössen ergab sich äusserst einfach aus den schon angegebenen Grössen.

III. Der Permanganatsauerstoff (Perm. O) wurde titrimetrisch gefunden.

IV. Die Gesamtstickoxydmenge in der Flüssigkeit erhält man aus der Formel:

$$\underline{(NO)} = c(1+\delta\vartheta_1') . \lambda_n . (C_{NO}). \qquad (64)$$

Aus 1., 2. und 3. erhält man:

$$z = 2\,(\text{Perm. } O) + 2\,(O) - 5\,(N), \qquad (65)$$

$$x = 2\,(\text{Perm. } O) + (O) - 3\,(N) - \underline{(NO)}. \qquad (66)$$

Man erhält dann die Einzelkonzentrationen, wie folgt:

(C_{NO_2}) ist der Konzentration in der Flüssigkeit proportional und wird wegen mangelnder Kenntnis des Teilungskoeffizienten statt ihrer gesetzt. Dasselbe geschieht mit $(C_{N_2O_4})$ und (C_{NO}).

$$C_{HNO_3} = \frac{z}{c(1+\delta\vartheta_1')}. \qquad (67)$$

$$C_{HSNO_5(HNO_2, 1/2 N_2O_3)} = \frac{2x}{c(1+\delta\vartheta_1')} \text{ (als } HNO_2 \text{ berechnet)}. \qquad (68)$$

Sind e Mole Wasser und a Mole H_2SO_4 verwendet worden, so ist deren Anfangskonzentration durch analoge Ausdrücke gegeben.

Einen grossen Teil der Versuche habe ich nach den Formeln B. 2 und B. 3 berechnet, um die Grösse der Abweichungen zu zeigen und ein Urteil über den Wert der fünf ersten Versuche zu gewinnen.

Die Werte von K und K_1 wurden durch graphische Interpolation den Beobachtungen von E. und L. Natanson[1]) entnommen. Die Werte von λ_n und λ_{ϑ_3} erhielt ich für wässerige Lösungen aus den Angaben

[1]) Wied. Ann. **24**, **454** (1885) und **27**, 606 (1886).

von L. W. Winkler[1]), für schwefelsaure aus denen von O. Lubarsch[2]). Für Konzentrationen unter 60 % H_2SO_4 halte ich die Zahlen Lubarschs für zu hoch (wohl wegen beigemengten Stickstoffoxyduls) und habe, von den Zahlen Winklers für reines Wasser ausgehend, diejenigen Lubarschs entsprechend verkleinert benutzt. Diese Änderung wird übrigens kaum ins Gewicht fallen, da es sich bloss um eine Korrektion handelt. Von der elektrolytischen Dissoziation habe ich in Anbetracht der konzentrierten Lösungen wegen der vollständigen Unmöglichkeit, sie zu bestimmen, abgesehen.

Anhangsweise möchte ich hier noch einige Bemerkungen anschliessen, über die noch wenig bekannte Giftwirkung[3]) von Stickstoffdioxyd, die mich zum frühzeitigen Abbrechen der im Abschnitt 5 erwähnten Versuche gezwungen hat. Einatmung grösserer Mengen von Stickstoffdioxyd, wie sie mir einmal bei einem Unfall mit Nitrosylschwefelsäure vorkam, bewirkte zunächst sehr heftigen Husten, dann blieb ein geringer Reiz und die Empfindung vom Geruch des Stickstoffdioxyds in den Atmungsorganen zurück. Die Beschwerden verloren sich dann fast völlig, bis etwa vier Stunden nach der Einatmung ganz plötzlich die heftigsten Erstickungsanfälle folgten. Starke Nacken- und Schläfenschmerzen traten auf, das Aussehen wurde cyanotisch. Es machte sich zunehmende Benommenheit bemerkbar, an die sich ein Zustand grosser Mattigkeit anschloss. Zugleich wurde Blut ausgeworfen, Schmerzen auf der Brust, besonders starke am Sternum blieben noch am nächsten Tag zurück. Perkussion ergab kein Resultat, Auskultation zeigte auf der ganzen Brust verteilte, mittel- und kleinblasige Rasseltöne.

Die Empfindlichkeit gegen Stickstoffdioxyd war in Zukunft so stark erhöht, dass schon ganz geringe Mengen davon blutiges Sputum hervorriefen. Das Sputum war hellrötlich gefärbt, zäh, und mikroskopische Untersuchung machte wahrscheinlich, dass es aus den feinsten Bronchien stammte. Es blieb ein mehr als halbjähriger Bronchialkatarrh zurück, und fand sich fast täglich Blut im Sputum. Es war nachweislich keinerlei Infektion vorhanden, und die Lunge sehr kräftig gebaut. Nach der Heilung des Katarrhs blieb leichtes Emphysem zurück. Als Gegen-

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 170 (1892).

[2]) Wied. Ann. **37**, 524 (1889).

[3]) Schmitz, Berl. klinische Wochenschrift 1884, 27. — Pott, Mediz. Wochenschrift 1884, 29 und 30. — Schmieden, Centralblatt für klinische Medizin 1892, Nr. 11. — Pharmaz. Zeitung 1897, Nr. 45, S. 386. — C. Duisberg, Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, 492; sowie neue Arbeiten von Kockel.

mittel bewährte sich einigermassen Einatmen und Trinken sehr starker Alkoholika.

b. Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche wurden mit einer sorgfältig entrauchten 20·8% HNO_3 enthaltenden Salpetersäure (3·717-mol. spez. Gew. = 1·124 bei 15°0) angestellt, deren Gehalt durch Bestimmung des spezifischen Gewichts festgestellt worden war unter Benutzung der Tabellen von Lunge und Rey. Es wurden damit die folgenden Daten erhalten.

1. Versuch.

		v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1 = 763·4$ mm		1·63	16·00°	16·9°	81·87°
$p_2 + \pi_2 = 318·5$ „	(ber.)	251·63	16·00	16·9	—
$p_3 + \pi_3 = 797·9$ „		251·63	16·21	17·8	—
$p_4 + \pi_4 = 770$ „		148·17	20·27	19	82·01

v'_2 = 102·50 (bei sämtlichen Versuchen gleich). v_β = 205·75.
v_a = 9·01 („ „ „). c = 49·87.

$(p_n + \pi_n)_{Bürette}$	= 757·0 mm	ϑ_3 korr.	= 22·90°
m	= 50·99 ccm	n	= 62·40 ccm
K	= 26·0	K_1	= 2364
λ_{ϑ_3}	= 0·0347	λ_n	= 0·0277
$p_{H_2O\,\vartheta_3}$	= 18·4 mm	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 338·7 mm

Gesamtstickstoff berechnet: 0·190₂ Mole,
„ gefunden: 0·186₃ „ ,
Permanganatsauerstoff = 0·0311₈ „ .
(C_{NO}) = 0·0190₇ - molar
(C_{NO_2}) = 0·000507 „ NO = 0·00789₄ Mole.
$(C_{N_2O_4})$ = 0·00000253 „ Farbe der Flüssigkeit: grünlich.
C_{HNO_3} = 4·61₉ „
C_{HNO_2} = 2·08₄ „
Die Berechnung erfolgte nach A.

2. Versuch.

		v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1 = 797·0$ mm		1·63	15·80°	17°	63·43°
$p_2 + \pi_2 = 342·0$ „	(ber.)	251·63	16·00	17	63·43
$p_3 + \pi_3 = 785·8$ „		251·63	16·18	17	—
$p_4 + \pi_4 = 770·0$ „		39·31	19·20	19	63·43

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_{n\,Bürette}$	= 751·7	ϑ_3	= 20·88°
m	= 44·53	n	= 62·72
K	= 21·5	K_1	= 701·2
λ_{ϑ_3}	= 0·0347	λ_n	= 0·0291
$p_{H_2O\,\vartheta_3}$	= 16·3	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 153·2

Gesamtstickstoff berechnet: 0·193₄ Mole
„ gefunden: 0·188₉ „
Permanganatsauerstoff: 0·0488₉ „
Zugeführtes NO 0·0126₉ „

$(C_{NO}) = 0{\cdot}0268_1$ - molar $\quad C_{HNO_3} = 5{\cdot}11_8$-molar
$(C_{NO_2}) = 0{\cdot}00288_9$ „ $\quad C_{HNO_2} = 3{\cdot}22_1$ „ $\quad$ } berechnet nach A.
$(C_{N_2O_4}) = 0{\cdot}000249_5$ „

Farbe der Flüssigkeit: grünlichblau.

3. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 801·9 mm	1·63	10·93°	14°	23·01°
$p_2 + \pi_2$ = 363·8 „	251·65	11·16	14·2	23·01
$p_3 + \pi_3$ = 788·9 „	251·65	11·38	14·5	—
$p_4 + \pi_4$ = 778·4 „	1·63	12·18	15	—
$p_5 + \pi_5$ = 766·4 „	251·63	12·44	15	—
$p_6 + \pi_6$ = 769·0 „	30·80	17·89	17·6	23·31

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 749·3	ϑ_3	= 18·21
m	= 56·05	n	= 52·53
K	= 16·1	K_1	= 27·0
λ_{ϑ_3}	= 0·0347	λ_n	= 0·0447
$p_{H_2O\,\vartheta_3}$	= 13·8	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 18·9

Gesamtstickstoff berechnet: $0{\cdot}204_3$ Mole,
„ gefunden: $0{\cdot}197_6$ „ ,
Permanganatsauerstoff: $0{\cdot}105_5$ „ ,
Zugeführtes NO $0{\cdot}0251_5$ „ .

$(C_{NO}) = 0{\cdot}0398_7$ - molar $\quad C_{HNO_3} = 7{\cdot}13$-molar
$(C_{NO_2}) = 0{\cdot}000237$ „ $\quad C_{HNO_2} = 7{\cdot}33$ „ $\quad$ } berechnet nach A.
$(C_{N_2O_4}) = 0{\cdot}0000176$ „

Farbe der Flüssigkeit: lichtblau.

4. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 818·8 mm	1·63	14·67°	17°	23·27°
$p_2 + \pi_2$ = 374·5 „	251·63	14·94	17·5	—
$p_3 + \pi_3$ = 796·4 „	251·63	15·21	17·5	—
$p_4 + \pi_4$ = 815·7 „	1·63	15·53	17·5	—
$p_5 + \pi_5$ = 789·1 „	251·63	15·66	17·5	—
$p_6 + \pi_6$ = 850·5 „	1·63	16·11	17·5	—
$p_7 + \pi_7$ = 798·4 „	251·63	16·24	17·5	—
$p_8 + \pi_8$ = 1123·9 „	64·90	18·58	19·5	23·12

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 747·4	ϑ_3	= 18·64°
m	= 83·09	n	= 21·74
K	= 17·1	K_1	= 26·6
λ_{ϑ_3}	= 0·0347	λ_{ϑ_n}	= 0·0446
$p_{H_2O\,\vartheta_3}$	= 14·2	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 18·8

Gesamtstickstoff berechnet: $0{\cdot}206_6$ Mole
„ gefunden: $0{\cdot}205_6$ „
Permanganatsauerstoff: 0·142 „
Zugeführtes Stickoxyd: $0{\cdot}331_7$ „

(C_{NO})	= 0·0386$_3$-molar	C_{HNO_3}	= 7·88-molar	berechnet
(C_{NO_2})	= 0·00488$_2$ „	C_{HNO_2}	= 9·42 „	nach A.
$(C_{N_2O_4})$	= 0·0165$_3$ „			

Farbe der Flüssigkeit: schön tiefblau.

Eine zweite Gruppe von Versuchen wurde mit einem Gemisch von:

46·92 % H_2O
34·19 % H_2SO_4
18·89 % HNO_3

angestellt und ergab die Werte:

5. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 751·1 mm	1·63	16·35°	18·5°	81·85°
$p_2 + \pi_2$ = 313·7 „	251·63	16·41	18·5	—
$p_3 + \pi_3$ = 751·1 „	251·63	16·46	18	—
$p_4 + \pi_4$ = 751·6 „	163·42	19·61	20	81·77

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_{n\,\text{Bürette}}$	= 752·3	ϑ_3'	= 19·99°
m	= 5·10	n	= 109·80
K	= 19·56	K_1	= 2325
λ_{ϑ_3}	= 0·0347 (bei allen Versuchen gleich)	λ_{ϑ_n}	= 0·0150
$p_{H_2O\,\vartheta_3}$	= 5·4	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 124·6

Gesamtstickstoff berechnet: 0·2087$_7$ Mole
„ gefunden: 0·2087$_7$ „
Permanganatsauerstoff: 0·0220 „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·00668$_4$ „

(C_{NO})	= 0·0177$_0$-molar	C_{HNO_3}	= 4·79$_0$-molar	berechnet
(C_{NO_2})	= 0·0123$_1$ „	C_{HNO_2}	= 1·52$_5$ „	nach A.
$(C_{N_2O_4})$	= 0·00144$_1$ „			

Farbe der Flüssigkeit: goldgelb.

6. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 815·9 mm	1·63	16·99°	18°	63·49°
$p_2 + \pi_2$ = 350·8 „	251·63	17·07	18	—
$p_3 + \pi_3$ = 770·3 „	251·63	17·16	18	—
$p_4 + \pi_4$ = 770·0 „	124·62	17·40	18·5	63·43

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_{n\,\text{Bürette}}$	= 750·7	ϑ_3'	= 20·98
m	= 5·36	n	= 109·50
K	= 21·75	K_1	= 701·25
λ_{ϑ_3}	= 0·0347	λ_{ϑ_n}	= 0·0156
$p_{H_2O\,\vartheta_3}$	= 5·8	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 59·4

Gesamtstickstoff berechnet nach A: 0·209$_9$ Mol
„ „ „ B. 2: 0·208$_5$ „ , nach B. 3 = 0·210$_4$ Mol
„ gefunden: 0·210$_4$ „
Permanganatsauerstoff: 0·0340$_8$ „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·00887$_7$ „

	Ber. A.	Ber. B. 2	Ber. B. 3
(C_{NO}) =	0·0213-mol.	0·0203-mol.	0·0226-mol.
(C_{NO_2}) =	0·0110 „	0·0148 „	0·0089 „
$(C_{N_2O_4})$ =	0·00362 „	0·0065 „	0·0024 „
C_{HNO_3} =	—	5·23 „	5·19 „
C_{HNO_2} =	—	2·42 „	2·36 „

Gesamtdruck berechnet nach A: = 811·6 mm

„ „ „ B. 2: = 931·8 „

Farbe der Flüssigkeit: schwefelgelb, in der Kälte zeisiggrün.

7. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 798·0 mm	1·63	12·54°	15·5°	23·36°
$p_2 + \pi_2$ = 363·5 „	251·63	12·93	15·5	—
$p_3 + \pi_3$ = 784·9 „	251·63	13·32	16·0	—
$p_4 + \pi_4$ = 816·5 „	1·63	13·55	16·0	—
$p_5 + \pi_5$ = 796·2 „	251·63	13·67	16·0	—
$p_6 + \pi_6$ = 988·5 „	1·63	13·87	16·0	—
$p_7 + \pi_7$ = 799·5 „	251·63	14·00	16·0	—
$p_8 + \pi_8$ = 783·2 „	200·00	16·44	16·5	23·14

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 759·1	ϑ_3'	= 16·43°
m	= 23·52	n	= 89·53
K	= 13·81	K_1	= 26·56
$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	λ_{ϑ_n}	= 0·0240
$p_{H_2O\,\vartheta_3}$	= 4·2	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 6·7

Gesamtstickstoff berechnet nach A: 0·228₄ Mol

„ „ „ B. 2: 0·228₁ „

„ „ „ B. 3: 0·228₉ „

„ gefunden: 0·230₆ „

Permanganatsauerstoff: 0·133₇ „

Zugeführtes Stickoxyd: 0·0286₅ „

	Ber. A.	Ber. B. 2	Ber. B. 3
(C_{NO}) =	0·0347-mol.	0·0319-mol.	0·0379-mol.
(C_{NO_2}) =	0·00273 „	0·00324 „	0·00184 „
$(C_{N_2O_4})$ =	0·00516 „	0·00727 „	0·00235 „
C_{HNO_3} =	—	8·13 „	8·09 „
C_{HNO_2} =	—	8·92 „	8·85 „

Gesamtdruck berechnet nach A: = 791·5 mm

„ „ „ B. 2: = 788·9 „

Farbe der Flüssigkeit: moosgrün.

8. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 821·7 mm	1·63	13·62°	15·5°	22·99°
$p_2 + \pi_2$ = 375·2 „	251·63	13·74	15·5	—
$p_3 + \pi_3$ = 798·7 „	251·63	13·86	15·5	—
$p_4 + \pi_4$ = 794·3 „	1·63	13·96	15·5	—
$p_5 + \pi_5$ = 794·5 „	251·63	14·08	15·5	—

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_6 + \pi_6$ = 853·3 mm	1·63	14·26°	16·0°	—
$p_7 + \pi_7$ = 797·9 „	251·63	14·36	16·0	—
$p_8 + \pi_8$ = 1025·7 „	1·63	14·83	16·5	—
$p_9 + \pi_9$ = 1051·7 „	251·63	15·04	16·8	—
$p_{10} + \pi_{10}$ = 1171·0 „	150·00	17·95	18·5	23·45°

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 760·1	ϑ'_3	= 18·39°
m	= 48·78	n	= 61·33
K	= 16·66	K_1	= 27·36
$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	λ_{ϑ_n}	= 0·0238
$p_{H_2O\,\vartheta'_3}$	= 4·9	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 6·8

Gesamtstickstoff berechnet nach A: 0·238₃ Mol
„ „ „ B. 3: 0·238₉ „
„ gefunden: 0·244₉ „
Permanganatsauerstoff: 0·166₈ „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·0424₆ „

	Ber. A.	Ber. nach B. 3
(C_{NO}) =	0·0513 -mol.	0·0545 -mol.
(C_{NO_2}) =	0·00362 „	0·00288 „
$(C_{N_2O_4})$ =	0·00885 „	0·00561 „
C_{HNO_3} =	8·16 „	8·53 „
C_{HNO_2} =	9·93 „	10·13 „

Gesamtdruck berechnet nach A: 1184·1 mm.

Der **neunte Versuch** und die drei folgenden wurden mit einem Gemisch von:

40·00% H_2O,
42·04% H_2SO_4
17·96% HNO_3

angestellt. Sie ergaben die Werte:

9. Versuch

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 825·3 mm	1·63	17·26°	18°	82·13°
$p_2 + \pi_2$ = 345·2 „	251·63	17·35	18	—
$p_3 + \pi_3$ = 813·8 „	251·63	17·44	18	—
$p_4 + \pi_4$ = 999·6 „	150·00	21·19	20·5	82·07

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 759·4	ϑ'_3	= 21·70°
m	= 5·02	n	= 109·90
K	= 23·25	K_1	= 2375
$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	λ_n	= 0·00919
$p_{H_2O\,\vartheta'_3}$	= 3·4	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 81·0

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 2: 0·206₉ Mol.
„ „ „ B. 3: 0·206₁ „
„ gefunden: 0·208₈ „
Permanganatsauerstoff: 0·0242₆ „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·00626₈ „

	Ber. B. 2	Ber. B. 3
(C_{NO}) =	0·00901-mol.	0·0128₉-mol.
(C_{NO_2}) =	0·0230 „	0·0235 „
$(C_{N_2O_4})$ =	0·00494 „	0·00514 „
C_{HNO_3} =	4·71 „	4·79 „
C_{HNO_2} =	1·51₆ „	1·63₉ „

Gesamtdruck berechnet nach B. 2: 899·3 mm.
Farbe der Flüssigkeit: goldgelb.

10. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1+\pi_1$ = 835·7 mm	1·63	17·06°	18·5°	63·49°
$p_2+\pi_2$ = 359·4 „	251·63	17·16	18·5	—
$p_3+\pi_3$ = 766·7 „	251·63	17·26	18·5	—
$p_4+\pi_4$ = 770·0 „	124·10	21·15	21	63·55

v_β	= 205·75	c	= 49·87
$p_n+\pi_n$ Bürette	= 751·7	ϑ_s'	= 21·33°
m	= 6·14	n	= 108·40
K	= 22·37	K_1	= 706·25
$\lambda_{\vartheta'_s}$	= 0·0347	λ_{ϑ_n}	= 0·00969
$p_{H_2O\,\vartheta'_s}$	= 3·3	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 34·4

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 2: 0·210₂ Mol.
„ „ „ B. 3: 0·209₇ „
„ gefunden: 0·213₉ „
Permanganatsauerstoff: 0·0399₈ „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·00899₈ „

	Ber. B. 2	Ber. B. 3
(C_{NO}) =	0·0107 -mol.	0·0140 -mol.
(C_{NO_2}) =	0·0147 „	0·0147 „
$(C_{N_2O_4})$ =	0·00638 „	0·00640 „
C_{HNO_3} =	4·98 „	5·18 „
C_{HNO_2} =	2·32 „	2·55 „

Gesamtdruck berechnet nach B. 2: 701·0 mm.
Farbe der Flüssigkeit: goldgelb, kalt ölgrün.

11. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1+\pi_1$ = 814·4 mm	1·63	16·86°	18°	23·37°
$p_2+\pi_2$ = 373·7 „	251·63	16·91	18	—
$p_3+\pi_3$ = 773·2 „	251·63	16·96	18	—
$p_4+\pi_4$ = 924·2 „	1·63	17·26	18	—
$p_5+\pi_5$ = 796·2 „	251·63	17·34	18	—
$p_6+\pi_6$ = 772·5 „	1·63	17·48	18	—
$p_7+\pi_7$ = 786·8 „	251·63	17·56	18	—
$p_8+\pi_8$ = 775·4 „	48·39	17·52	17·5	23·07

v_β	= 206·50	c	= 49·87
$p_n+\pi_n$ Bürette	= 751·9	ϑ'_s	= 18·30°
m	= 9·11	n	= 105·30
K	= 16·62	K_1	= 26·44

$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	λ_{ϑ_n}	= 0·0149	
$p_{H_2O\vartheta'_3}$	= 2·7	$p_{H_2O\vartheta_n}$	= 3·8	

Gesamtstickstoff der Flüssigkeit berechnet nach B. 2 0·2337 Mol
" " " " " " 3 0·2339 "
" " " gefunden 0·2363 "
Permanganatsauerstoff 0·1824 "
Zugefügtes Stickoxyd 0·03467 "

	Ber. nach B. 2	Ber. nach B. 3
(C_{NO}) =	0·0287 -mol.	0·0291 -mol.
(C_{NO_2}) =	0·00374 "	0·00361 "
$(C_{N_2O_4})$ =	0·00975 "	0·00911 "
C_{HNO_3} =	9·45 "	9·59 "
C_{HNO_2} =	12·02 "	12·18 "

Gesamtdruck berechnet nach B. 2: 782·0 mm.
Farbe der Flüssigkeit: Smaragdgrün.

12. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 809·5 mm	1·63	17·71°	19°	22·97°
$p_2 + \pi_2$ = 371·9 "	251·63	18·02	19·2	—
$p_3 + \pi_3$ = 799·3 "	251·63	18·30	19·3	—
$p_4 + \pi_4$ = 802·0 "	1·63	18·42	19·3	—
$p_5 + \pi_5$ = 790·9 "	251·63	18·63	19·3	—
$p_6 + \pi_6$ = 989·7 "	1·63	18·73	19·3	—
$p_7 + \pi_7$ = 790·4 "	251·63	18·84	19·4	—
$p_8 + \pi_8$ = 810·1 "	1·63	18·90	19·5	—
$p_9 + \pi_9$ = 786·5 "	251·63	19·10	19·5	—
$p_{10} + \pi_{10}$ = 914·8 "	100·00	15·92	17	22·48

$v_\mathfrak{z}$	= 205·14	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 751·3	ϑ_3'	= 19·29°
m	= 5·59	n	= 109·25
K	= 18·31	K_1	= 25·14
$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	λ_n	= 0·0149
$p_{H_2O\vartheta'_3}$	= 3·0	$p_{H_2O\vartheta_n}$	= 3·7

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 2: 0·2402 Mol,
" " " " 3. 0·2403 "
" gefunden 0·2399 "
Permanganatsauerstoff: 0·2031 "
Zugeführtes Stickoxyd: 0·04251 "

	Ber. nach B. 2:	B. 3:
(C_{NO}) =	0·0348 -mol.	0·0350 -mol.
(C_{NO_2}) =	0·00391 "	0·00382 "
$(C_{N_2O_4})$ =	0·0112 "	0·0107 "
C_{HNO_3} =	10·13 "	10·15 "
C_{HNO_2} =	13·46 "	13·48 "

Gesamtdruck berechnet nach B. 2: 922·4 mm.
Farbe der Flüssigkeit: Dunkelgrün.

Die Säure für die folgenden Versuche bestand aus:

30·97% H_2O 52·23% H_2SO_4 16·80% HNO_3.

13. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 818·9 mm	1·63	17·76°	18°	82·87°
$p_2 + \pi_2$ = 341·2 „	251·63	17·83	18	—
$p_3 + \pi_3$ = 789·3 „	251·63	17·87	18	—
$p_4 + \pi_4$ = 772·7 „	110·64	20·35	20	81·72

v_β	= 204·57	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 751·9	ϑ'_3	= 21·28°
m	= 5·55	n	= 109·30
K	= 22·25	K_1	= 2320
$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	λ_{ϑ_n}	= 0·0101
$p_{H_2O\vartheta'_3}$	= 1·5	$p_{H_2O\vartheta_n}$	= 31·7

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 3: 0·211₄ Mol.
„ gefunden 0·213₃ „
Permanganatsauerstoff 0·0692 „
Zugeführtes Stickoxyd 0·00946 „

(C_{NO}) = 0·0181-mol. C_{HNO_3} = 6·42-mol. } ber. nach B. 3.
(C_{NO_2}) = 0·0136 „ C_{HNO_2} = 4·95 „ } ber. nach B. 3.
$(C_{N_2O_4})$ = 0·00177 „

Farbe der Flüssigkeit: Goldgelb.

14. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 805·6 mm	1·63	17·06°	18·5°	62·85°
$p_2 + \pi_2$ = 346·2 „	251·63	17·16	18·5	—
$p_3 + \pi_3$ = 774·4 „	251·63	17·26	18·5	—
$p_4 + \pi_4$ = 1312·2 „	1·63	17·38	18·5	—
$p_5 + \pi_5$ = 794·3 „	251·63	17·52	18·5	—
$p_6 + \pi_6$ = 770·1 „	58·61	16·31	18·5	63·41

v_β	= 205·14	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 747·1	ϑ'_3	= 18·2°
m	= 6·48	n	= 106·30
K	= 16·75	K_1	= 698·8
$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	λ_n	= 0·0113
$p_{H_2O\vartheta'_3}$	= 1·3	$p_{H_2O\vartheta_n}$	= 12·8

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 3: 0·223₈ Mol
„ gefunden 0·224₉ „
Permanganatsauerstoff 0·143₃ „
Zugeführtes Stickoxyd 0·0223₆ „

(C_{NO}) = 0·0236 -mol.
(C_{NO_2}) = 0·00971 „
$(C_{N_2O_4})$ = 0·00283 „ } ber. nach B. 3.
C_{HNO_3} = 8·69 „
C_{HNO_2} = 9·93 „

Farbe der Flüssigkeit: Goldgelb.

15. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 821·1 mm	1·63	15·36°	16°	23·01°
$p_2 + \pi_2$ = 374·9	251·63	15·43	16	—
$p_3 + \pi_3$ = 796·3	251·63	15·51	16	—
$p_4 + \pi_4$ = 998·5	1·63	15·56	16	—
$p_5 + \pi_5$ = 803·6	251·63	15·61	16	—
$p_6 + \pi_6$ = 792·4	1·63	15·74	16	—
$p_7 + \pi_7$ = 805·3	251·63	15·76	16	—
$p_8 + \pi_8$ = 851·0	1·63	15·98	16	—
$p_9 + \pi_9$ = 803·4	251·63	15·93	16	—
$p_{10} + \pi_{10}$ = 1088·9	1·63	15·96	16	—
$p_{11} + \pi_{11}$ = 809·9	251·63	15·96	16	—
$p_{12} + \pi_{12}$ = 831·6	1·63	16·18	16	—
$p_{13} + \pi_{13}$ = 797·3	251·63	16·19	16	—
$p_{14} + \pi_{14}$ = 837·4	1·63	16·18	16	—
$p_{15} + \pi_{15}$ = 798·3	251·63	16·36	16	—
$p_{16} + \pi_{16}$ = 774·2	214·20	18·40	18·5	22·81

v_β	= 205·14	c	= 49·87
$p_n = \pi_n$ Bürette	= 750·4	ϑ'_3	= 18·90°
m	= 9·36	n	= 105·03
K	= 17·62	K_1	= 25·74
$\lambda_{\vartheta'_3}$	= 0·0347	$\lambda_{\vartheta n}$	= 0·0164
$p_{H_2O\vartheta'_3}$	= 1·3	$p_{H_2O\vartheta n}$	= 1·7

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 3: 0·266₁ Mol
„ gefunden: 0·266₃ „
Permanganatsauerstoff: 0·396₇ „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·0669₈ „

(C_{NO}) = 0·0257-mol. C_{HNO_3} = 16·3₃-mol.
(C_{NO_2}) = 0·00411 „ C_{HNO_2} = 26·8₇ „
$(C_{N_2O_4})$ = 0·0121 „
(Alle berechnet nach B. 3.)

Farbe der Flüssigkeit: Olivengrün.

16. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 860·5 mm	1·63	14·34°	16°	22·97°
$p_2 + \pi_2$ = 393·5 „	251·63	15·31	16·6	—
$p_3 + \pi_3$ = 797·7 „	251·63	16·27	17·2	—
$p_4 + \pi_4$ = 847·3 „	1·63	16·26	17	—
$p_5 + \pi_5$ = 800·4 „	251·63	16·24	17	—
$p_6 + \pi_6$ = 811·6 „	1·63	16·26	17	—
$p_7 + \pi_7$ = 801·0 „	251·63	16·28	17	—
$p_8 + \pi_8$ = 810·3 „	1·63	16·26	17	—
$p_9 + \pi_9$ = 796·6 „	251·63	16·37	17	—
$p_{10} + \pi_{10}$ = 833·6 „	1·63	16·63	17	—
$p_{11} + \pi_{11}$ = 794·9 „	251·63	16·78	17	—
$p_{12} + \pi_{12}$ = 857·1 „	1·63	17·03	17	—
$p_{13} + \pi_{13}$ = 799·6 „	251·63	17·06	17	—
$p_{14} + \pi_{14}$ = 786·0 „	1·63	17·36	17	—
$p_{15} + \pi_{15}$ = 797·1 „	251·63	17·36	17	—
$p_{16} + \pi_{16}$ = 913·4 „	50·00	18·13	17	23·31

v_β	= 205·14	c	= 49·87
$(p_n + \pi_n)'_{\text{Bürette}}$	= 755·1	ϑ'_3	= 18·04°
m	= 5·54	n	= 107·20
K	= 16·25	K_1	= 27·0
$\lambda\vartheta'_3$	= 0·0347	$\lambda\vartheta_n$	= 0·0163
$p_{H_2O\,\vartheta'_3}$	= 1·3	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 1·8

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 3: 0·275$_2$ Mol.
„ gefunden: 0·274$_7$ „
Permanganatsauerstoff: 0·427$_6$ „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·0792$_2$ „

$(C_{NO}) = 0·0192$-mol. $C_{HNO_3} = 16·9_1$-mol.
$(C_{NO_2}) = 0·00596$ „ $C_{HNO_2} = 28·5_1$ „ } Ber. nach B. 3.
$(C_{N_2O_4}) = 0·0243$ „

Farbe der Flüssigkeit: Tief moosgrün.

17. Versuch.

	v_n	τ_n	t_n	ϑ_n
$p_1 + \pi_1$ = 819·6 mm	1·63	15·84°	17°	81·98°
$p_2 + \pi_2$ = 340·7 „	251·63	15·88	17	—
$p_3 + \pi_3$ = 787·8 „	251·63	15·92	17	—
$p_4 + \pi_4$ = 1033·6 „	1·63	15·96	17	—
$p_5 + \pi_5$ = 787·8 „	251·63	15·96	17	
$p_6 + \pi_6$ = 769·1 „	223·10	17·56	17	82·07

v_β	= 205·14	c	= 49·87
$p_n + \pi_n$ Bürette	= 745·6	ϑ'_3	= 20·00°
m	= 4·11	n	= 108·70
K	= 19·62	K_1	= 2375
$\lambda\vartheta'_3$	= 0·0347	$\lambda\vartheta_n$	= 0·0111
$p_{H_2O\,\vartheta'_3}$	= 1·0	$p_{H_2O\,\vartheta_n}$	= 21·7

Gesamtstickstoff berechnet nach B. 3: 0·217$_0$ Mol
„ gefunden: 0·221$_8$ „
Permanganatsauerstoff: 0·110$_6$ „
Zugeführtes Stickoxyd: 0·0155$_1$ „

$(C_{NO}) = 0·0129$-mol. $C_{HNO_3} = 7·52$-mol.
$(C_{NO_2}) = 0·0178$ „ $C_{HNO_2} = 7·56$ „ } Ber. nach B. 3.
$(C_{N_2O_4}) = 0·00297$ „

Farbe der Flüssigkeit: Goldgelb.

c. Diskussion der Ergebnisse.

Eine kinetische Untersuchung mit den vorstehenden Versuchen unmittelbar zu verbinden, erwies sich insofern nicht als durchführbar, als die ersten Versuche (ohne Schwefelsäurezusatz) schon eine so rasche Absorption des gebotenen Stickoxyds aufwiesen, dass an eine Messung der Geschwindigkeit selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu denken war. Vollends unmöglich war eine solche bei den Mischungen, die Schwefelsäure enthielten. Bei diesen ging die Absorption so rasch

und war so stark, dass äusserst weitgehende Druckverminderung im Reaktionsgefäss auftrat.

Auch auf eine quantitative Behandlung der Ergebnisse vom Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes wurde verzichtet. Einmal haben für die angewandten Konzentrationen die Gasgesetze ihre Geltung verloren, und ferner entzog sich, wie schon erwähnt, die elektrolytische Dissoziation der vorkommenden Stoffe jeglicher Beurteilung. Der Zweck der Versuche war, wie ebenfalls schon betont wurde, das Verhältnis der Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff in der Gasphase zu denen in der flüssigen Phase für eine Anzahl von Temperaturen und Konzentrationen, die denen der Bleikammer naheliegen, festzustellen.

Dass es sich bei den erwähnten Versuchen um Gleichgewichtszustände handelte, ergibt sich ohne weiteres daraus, dass vor der Schlussablesung und Probenahme bei abgeschlossenem Hahn *t* der Thermostat um etwa 10° bei niedern, um 30—40° bei höhern Temperaturen abgekühlt wurde und unter andauerndem Schütteln des Reaktionsgefässes etwa 1—2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten wurde, und dies das Gleichgewicht nach Wiederherstellung der ursprünglichen Temperatur nicht verschoben hatte. Hiernach wurde wieder bei geschlossenem Hahn *t* der Thermostat durch Einleiten von Dampf rasch auf eine höhere Temperatur gebracht, von 82 und 63° auf nahezu 100°, von 23° auf nahezu 70° und auf dieser Temperatur etwa eine Stunde unter fortwährendem, heftigem Schütteln des Reaktionsgefässes belassen. Dann wurde wieder die ursprüngliche Temperatur hergestellt und ebenso, wie nach der Abkühlung, nach einer halben Stunde wieder abgelesen und dann zur Probenahme geschritten. In keinem Fall hatten sich die Drucke um mehr als 0·1—0·2 mm geändert. Ferner hatten Vorversuche gezeigt, dass bei starker Temperaturerhöhung heftige Gasentbindung aus der Flüssigkeit auftrat, und dass die Druckzunahme dabei viel grösser war, als den Gasgesetzen und der Dampfdruckzunahme des Wassers aus der Flüssigkeit entspricht, sowie dass Erniedrigung der Temperatur ganz unverhältnismässig grosse Druckverminderung ergab. Dazu traten meist noch starke Farbänderungen auf. Aus all diesen Tatsachen kann man schliessen, dass es sich um rasch umkehrbare Vorgänge handelt.

In den folgenden Figuren habe ich versucht, die Einflüsse von Temperatur und Schwefelsäurekonzentrationen darzustellen, und zwar wie sie einwirken auf die Konzentration von salpetriger Säure, von Stickstoffdioxyd und von Stickoxyd. Die Abszissen bedeuten Temperaturen, die Ordinaten Konzentrationen. Die Änderungen bedeuten, wie sich aus den vorstehenden Angaben über die Anstellung der Ver-

suche ergibt, **nicht** Verschiebungen des Gleichgewichts in dem Sinn, als ob bei konstanter Masse sich nur die relative Zusammensetzung der Phasen, vermöge der Temperaturänderung verschiebt, sondern die, welche eintritt, wenn die Druckabnahme des ganzen Gebildes durch Zufuhr von Stickoxyd kompensiert wird. Da die meisten für die Kurven benutzten Gesamtdrucke nahe gleich sind, so beziehen sich die Angaben auch nahezu auf gleichen Gesamtdruck. Da auch die Anfangs-

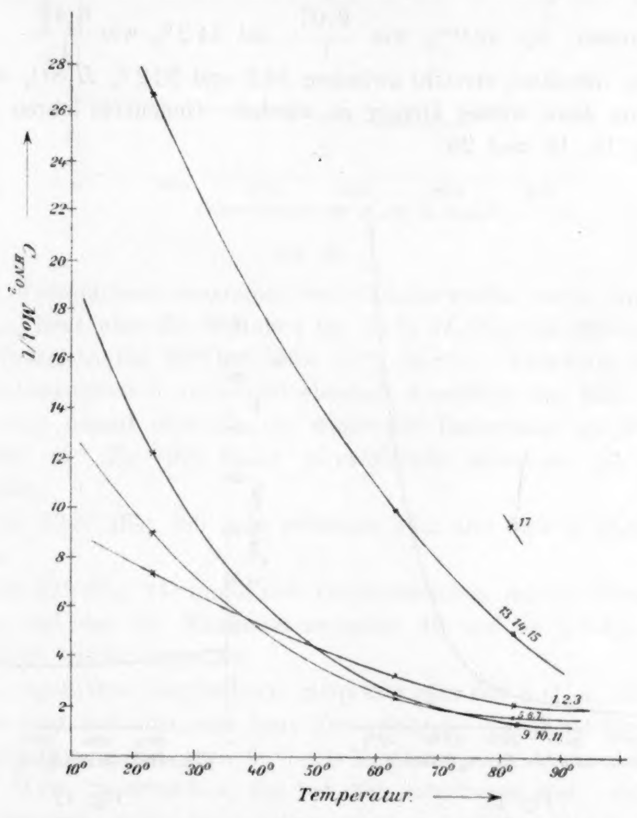


Fig. 17.

konzentration der Salpetersäure von Versuch zu Versuch nur wenig verschieden ist, so ist es wohl erlaubt, auch die Vereinfachung zu machen, die Konzentration der Salpetersäure konstant, und zwar im Mittel = 18·18 % anzunehmen. Die Abweichungen betragen dann in maximo etwa 10 %.

Der Anblick der Kurven ergibt dann sofort folgende ungefähr treffende Beziehungen. Siehe Fig. 17.

1. C_{HNO_2} nimmt ausnahmslos mit steigender Temperatur sehr stark ab. Der Unterschied ist bei wässerigen Lösungen geringer, als bei stark schwefelsauren. Es verhält sich hier die Konzentration bei 20° entstehender HNO_2 zu der bei 80°, wie $\frac{7.75}{2.15}$, d. i. wie 3.6 : 1. Die Abnahme beträgt bei Säure von 52·2 % H_2SO_4 schon so viel mehr, dass das Verhältnis wird, wie $\frac{5.43}{1}$, dazwischen ist das Verhältnis noch grösser, bei 42·0 % wie $\frac{9.07}{1}$, bei 34·2 % wie $\frac{6.47}{1}$.

Die Abnahme erreicht zwischen 34.2 und 52·2 % H_2SO_4 ein Maximum, um dann wieder kleiner zu werden. Genaueres lehren hierüber die Fig. 18, 19 und 20.

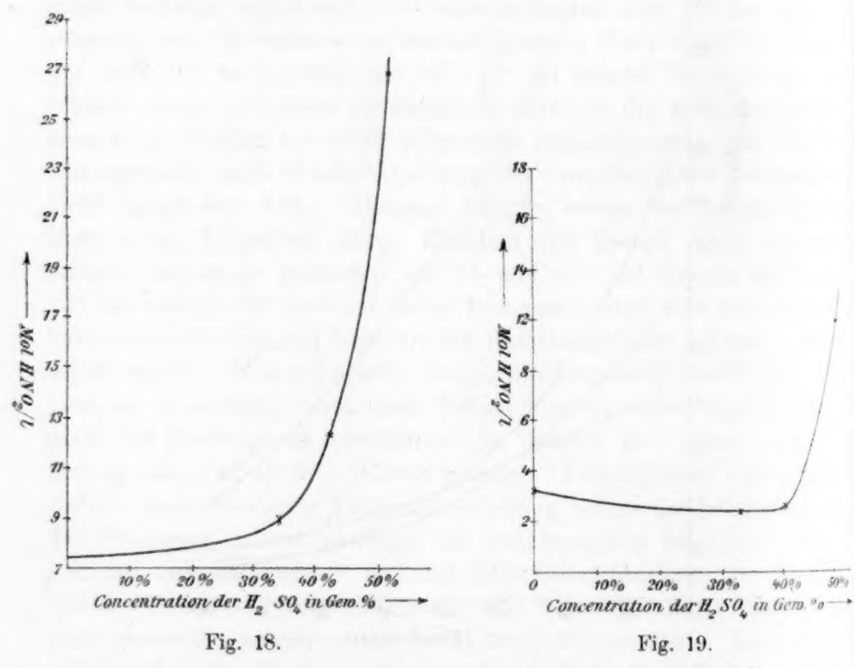


Fig. 18. Fig. 19.

a. C_{HNO_2} bei 23° (Fig. 18). Der Differentialquotient $\frac{dC_{HNO_2}}{dC_{H_2SO_4}}$ hat einen geringen Wert, bis $C_{H_2SO_4}$ etwa 30 % erreicht hat, hier wächst er plötzlich sehr stark, um von 40 % H_2SO_4 wieder einen geringern Wert zu zeigen.

b. C_{HNO_2} bei 63·5° (Fig. 19). $\frac{dC_{HNO_2}}{dC_{H_2SO_4}}$ ist hier anfangs negativ, um erst zwischen 38 und 44 % H_2SO_4 wieder zu positiven Werten überzugehen.

c. C_{HNO_2} bei 82° (Fig. 20). Auch hier wechselt das Zeichen, doch ist der Punkt, wo $\frac{dC_{HNO_2}}{dC_{H_2SO_4}} = 0$ wird, zwischen 40 und 50 % H_2SO_4 gerückt.

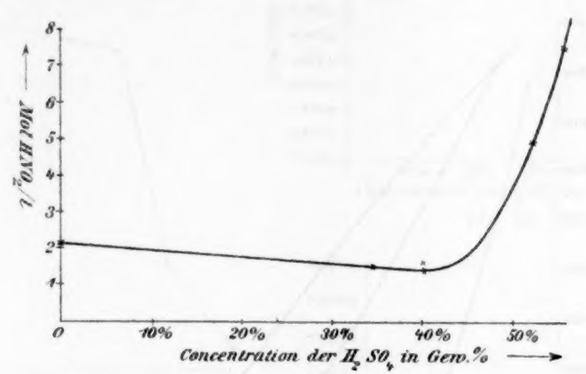


Fig. 20.

Das Verschiebungsmaximum des Gleichgewichts durch Änderung der $C_{H_2SO_4}$ liegt also für 80° etwa bei 45 % H_2SO_4, bei tieferer Temperatur tiefer, so für 20° bei etwa 37 % H_2SO_4. Änderung der Salpetersäurekonzentration verschiebt ebenfalls zweifellos das Bild.

2. (C_{NO}) nimmt ebenfalls bei steigender Temperatur ab (Fig. 21).

a. Bei 23° (Fig. 22) findet fortwährende Abnahme bis 52·2 % H_2SO_4 statt.

b. Bei 63·5° (Fig. 23) liegt zwischen 34·2 und 52·2 % H_2SO_4 ein Minimum.

c. Bei 82° (Fig. 24) findet sich ein ebensolches, jedoch schwächeres Minimum, auf das ein Maximum zwischen 42 und 56 % folgt. Dem letztern folgt wieder Abnahme.

Den angeführten Ergebnissen entspricht zum Teil 3. (C_{NO_2}) (Fig. 25). Hier zeigt sich aber eine neue Erscheinung. (C_{NO_2}) hat für wässerige HNO_3-Lösung bei etwa 60° ein Maximum, um dann wieder bei 82° den Wert zu erreichen, der bei 28° aufgetreten war. Schwefelsauren Lösungen, wenigstens solchen zwischen 34·2 und 52·2 % H_2SO_4, fehlt dies Maximum.

Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration steigert die Konzentration des Stickstoffdioxyds bis 23° bis zu einem in der Gegend von etwa 50 % Schwefelsäure liegenden Maximum, dem auch bei 63·5 und 82° ein solches, und zwar in vergrössertem Mass entspricht. Dann folgt wieder eine Abnahme bis zu einem Minimum bei etwa 56 % H_2SO_4 (siehe Fig. 26, 27 und 28).

Druckerhöhung führte in fast allen Fällen zu einer Vergrösserung der NO_2-Konzentration (N_2O_4-Konzentration) auf Kosten der des Stickoxyds, vielleicht wegen grösserer Löslichkeit von $NO_2(N_2O_4)$.

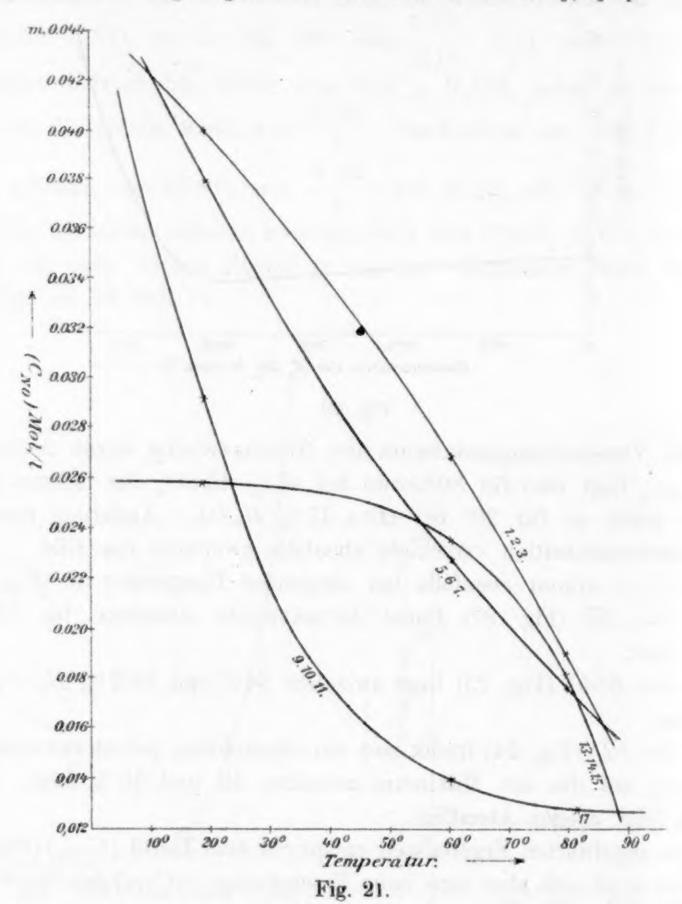


Fig. 21.

Das Verhältnis von $\frac{d(C_{NO_2})}{dp} : \frac{d(C_{NO})}{dp}$ ist bei den verschiedenen Konzentrationen folgendes:

Bei H_2O	$34{\cdot}2\,\%$	$42{\cdot}0\,\%$	$52{\cdot}2\,\%$ H_2SO_4
$\frac{0{\cdot}97}{1{\cdot}39}$	$\frac{1{\cdot}44}{1{\cdot}96}$	$\frac{1{\cdot}20}{1{\cdot}16}$	$\frac{0{\cdot}74}{1{\cdot}93}$

Es ist aus vorstehendem zu schliessen, dass mit steigender Temperatur und Schwefelsäurekonzentration zunächst die Reaktionen, die zu $NO_2(N_2O_4)$ führen, mehr hervortreten, dass sie aber bei höhern Konzentrationen der Schwefelsäure wieder zurückzugehen scheinen.

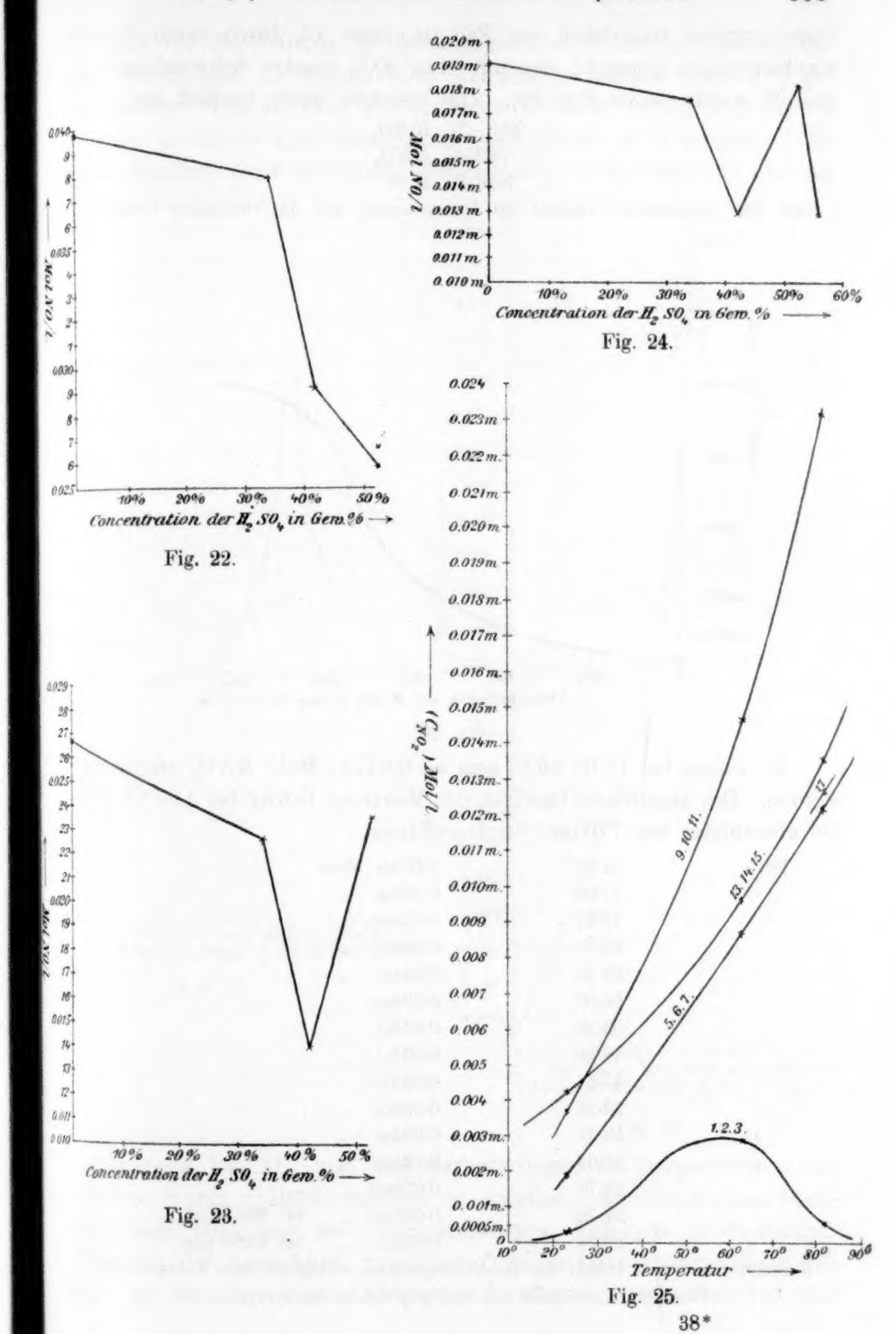


Fig. 22.

Fig. 23.

Fig. 24.

Fig. 25.

Dass letzteres tatsächlich der Fall ist, habe ich durch einen Versuch wahrscheinlich gemacht, der mit etwa 93 % starker Schwefelsäure angestellt wurde (siehe Fig. 29). Die benutzte Säure bestand aus:

92·8 % H_2SO_4
1·225 % HNO_3
5·96 % H_2O.

Nach dem spezifischen Gewicht der Komponenten und des Gemisches berechnet.

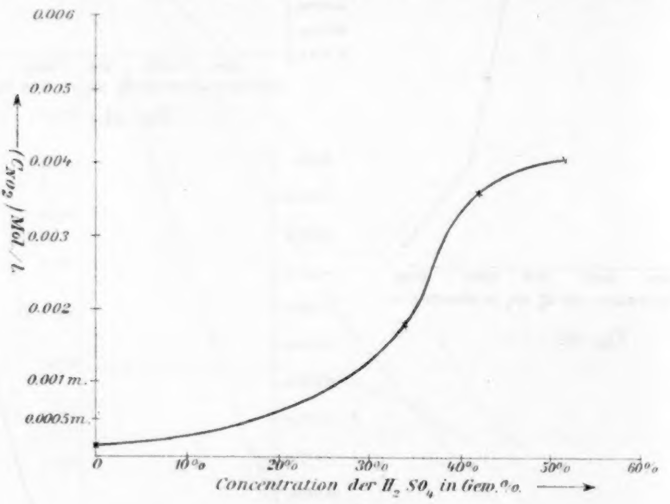


Fig. 26.

Es waren bei 15·0° 49·87 ccm = 0·0178₄ Mole HNO_3 angewendet worden. Das spezifische Gewicht der Mischung betrug bei 17·5° 1·8415. Sie absorbierte bei 770 mm Stickoxyddruck:

Bei	81·04°	0·033$_{31}$ Mole	
	77·00	0·033$_{40}$ „	
	72·67	0·033$_{56}$ „	
	67·87	0·033$_{72}$ „	
	63·11	0·034$_{01}$ „	
	58·09	0·034$_{26}$ „	
	53·26	0·034$_{45}$ „	
	48·50	0·034$_{55}$ „	
	43·31	0·034$_{74}$ „	
	38·52	0·035$_{03}$ „	
	33·31	0·034$_{99}$ „	
	28·34	0·035$_{04}$ „	
	22·76	0·035$_{095}$ „	
	22·76	0·035$_{103}$ „	bei 896·4 mm.
	22·76	0·035$_{101}$ „	bei 898·6 mm.

Berechnet aus dem Inhalt des Reaktionsgefässes abzüglich dem Volumen der Flüssigkeit vermehrt um das zugeführte Stickoxyd.

Falls die Berechnung in der angegebenen Weise hier anwendbar wäre, könnte man die angegebenen Molenzahlen als auf etwa $^1/_2$ % genau ansehen; dass sie aber nur angenäherte Werte ergibt, zeigt die im folgenden erwähnte Anwesenheit von Schwefeldioxyd im Gasraum. Es waren daselbst nicht merkliche Mengen NO_2 vorhanden, was aus der

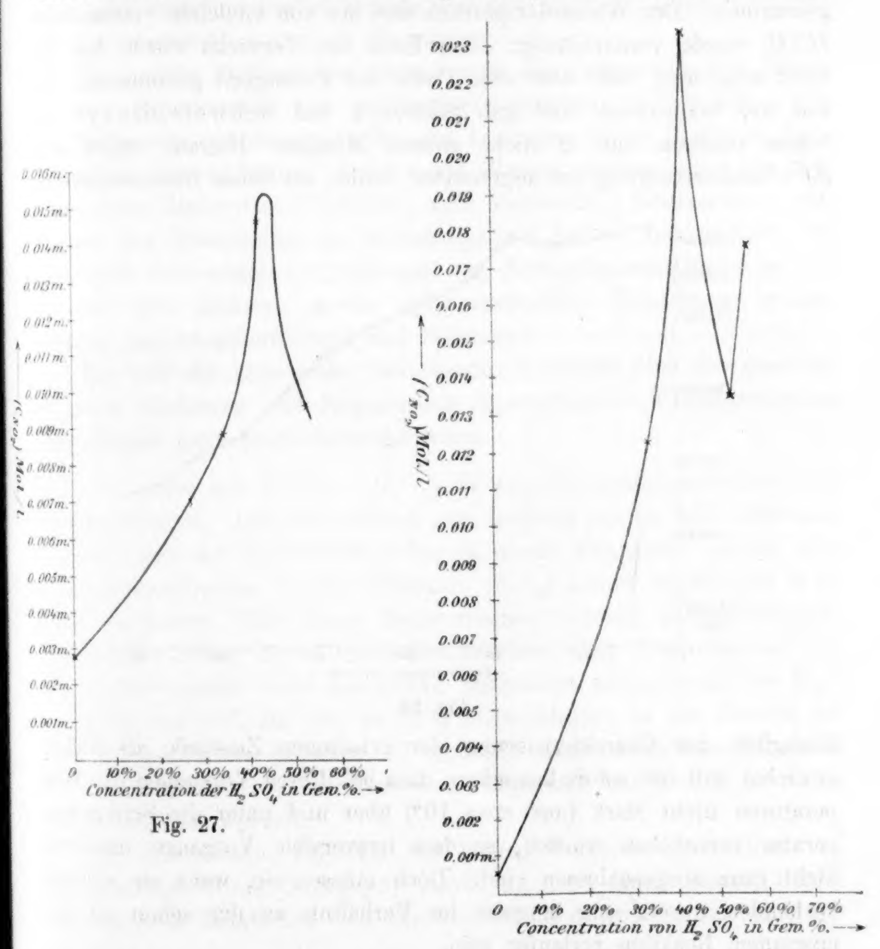


Fig. 27.

Fig. 28.

Farblosigkeit bei 81° und den darunterliegenden Temperaturen entnommen wurde. Daher schien es möglich, die absorbierte Stickoxydmenge bloss aus dem hereingelassenen Volumen unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Stickoxyds in konzentrierter Schwefelsäure zu berechnen. Als Absorptionskoeffizient diente der von Lu-

barsch bestimmte 0·035, und es wurde seine Temperaturfunktion als analog derjenigen angenommen, die L. W. Winkler für Stickoxyd und Wasser gefunden hat. Dies ist zulässig, da der Absorptionskoeffizient doch bloss eine Korrektion von etwa 2 % ausmacht. Auf seine Depression durch gelöste Nitrosylschwefelsäure wurde keine Rücksicht genommen. Der Wasserdampfdruck und der von vielleicht vorhandener HNO_3 wurde vernachlässigt. Am Ende des Versuchs wurde das Gas nicht analysiert, wohl aber eine Probe der Flüssigkeit genommen. Sie war tief braunviolett und gab Stickoxyd und Schwefeldioxyd ab, beides langsam und in nicht grossen Mengen. Hieraus ergibt sich die Charakterisierung der angeführten Zahlen als blosse Näherungswerte.

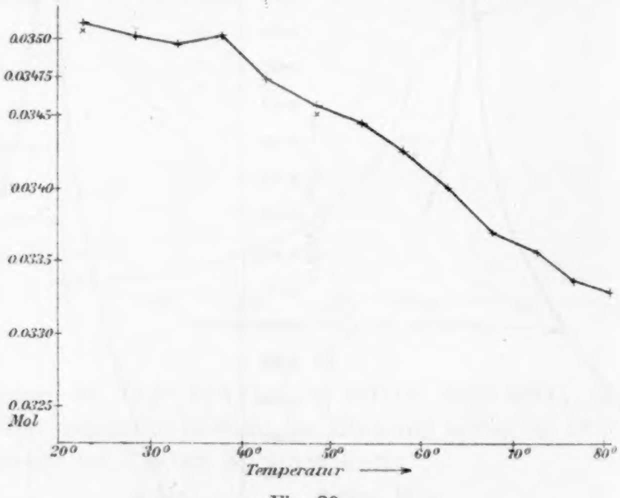


Fig. 29.

Bezüglich der Charakterisierung der erhaltenen Zustände als Gleichgewichte will ich sofort bemerken, dass bei diesen Versuchen die Temperaturen nicht stark (nur etwa 10°) über und unter die Schlusstemperatur verschoben wurden, so dass irreversible Vorgänge immerhin nicht ganz ausgeschlossen sind. Doch müssen sie, wenn sie wirklich vorhanden waren, sehr langsam im Verhältnis zu der schon an sich langsamen Reaktion verlaufen sein.

Hiermit komme ich auf einen weitern wichtigen Punkt. Die Zeiten, die bis zum Verschwinden der Druckänderung verliefen, wären bei einer dazu geeigneten Apparatkonstruktion (bei selbsttätiger NO-Zufuhr) bequem messbar gewesen. Sie variierten von ca. $^1/_2$ Stunde bis 14 Tage (von 82—22°). Die Anfangsmengen von Stickoxyd wurden mit ganz ausserordentlicher Geschwindigkeit aufgenommen, und die anfangs ent-

stehende Lösung hat selbst bei 81° einen ganz minimalen Dampfdruck. Die letzten Stickoxydmengen werden selbst bei sehr heftigem Schütteln äusserst langsam absorbiert. Ich habe auf Grund dieses Befundes den Eindruck empfangen, als ob zweierlei Reaktionen vorliegen, eine (oder mehrere) sehr rasche (reversible) und eine (oder mehrere) sehr langsame (vielleicht zum Teil irreversible). Doch bezeichne ich dies ausdrücklich nur als Vermutung.

Die dunkle Färbung der Säure, sowie das Schwefeldioxyd rühren von der Anwesenheit von Stickoxyddisulfosäure, $NO(SO_3H)_2$, her. Die Farbe war die mässig verdünnter Lösungen dieses Stoffes in konzentrierter Schwefelsäure. Sehr wenig Wasser brachte sofort die tiefblauviolette Farbe der $NO(SO_3H)_2$ zum Vorschein. Eingiessen in viel Wasser rief Entstehung von Stickstoffoxydul hervor und stärkern Geruch nach Schwefeldioxyd, Bildung von Nitrosylschwefelsäure an den Wänden des Gefässes, sowie selbstverständlich Entstehung grosser Mengen von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd.

Ich will die Ergebnisse vorstehender Versuche über die Reaktion zwischen Stickoxyd und Salpetersäure-Schwefelsäure-Wassergemischen noch einmal ganz kurz zusammenfassen.

NO bildet mit $HNO_3 + H_2O + H_2SO_4$ Nitrosylschwefelsäure und Stickstoffdioxyd. Der Partialdruck von letzterm wächst mit steigender Konzentration der Schwefelsäure bis zu einem Maximum, um bei sehr hoher Konzentration der Schwefelsäure (93 %) keinen merklichen Wert mehr zu haben. Bei dieser Konzentration entsteht auch Stickoxyddisulfosäure neben der Nitrosylschwefelsäure. Die Konzentration von $NO(SO_3H)_2$ nimmt wohl annähernd umgekehrt proportional der Konzentration von NO_2 zu. Bis zu 52 % Schwefelsäure ist der Prozess bei allen Temperaturen zwischen 22 und 82° rasch umkehrbar (auch in 55 % H_2SO_4 bei 82°). Einfluss von Temperatur und Druck ist schon kurz angegeben worden.

Das interessante Ergebnis des letzten Versuchs (Reduktion von Schwefelsäure durch Stickoxyd) führte mich zu einer kurzen Untersuchung von Reaktionen von Stickoxyddisulfosäure, die ich hier folgen lasse.

5. Zur Dynamik der Stickoxyddisulfosäure.

Da diese Säure nur wenig bekannt ist, so will ich hier anführen, was die bisherigen Forschungen ergeben haben.

Der erste, der sie beobachtet hat, war Döbereiner (siehe histo-

rischer Teil). Auch Weber hat sie bemerkt. Frémy[1]) erhielt bei Oxydation seines sulfazotinsauren Kaliums, $K_5HN_2S_4O_{14}$, mit Bleisuperoxyd bei einer Temperatur von etwa 40° eine violblaue Lösung, die nach ein bis zwei Stunden farblos wurde und gelbe Nadeln abschied, die Frémy als sulfazilinsaures Kalium bezeichnete. Kochen oder Ansäuern der Lösung bewirkte Entfärbung. Claus[2]) erhielt dasselbe Salz. Er nannte es oxysulfazotinsaures Kalium, fand es ebenfalls äusserst unbeständig und stellte fest, dass es, mit Natronkalk erhitzt, $^1/_6$ des gesamten Stickstoffs verliert. Genau untersucht wurde es erst von Raschig (loc. cit.), der die Zusammensetzung als $NO(SO_3K)_2$ bestimmte. Er fand ausserdem, dass Kochen mit Alkalien das Salz wenig verändert, dass es sich aber auch in alkalischer Lösung nach einigen Tagen zersetzt, indem $NO(SO_3K)_3$ (trisulfoxyazosaures Kalium) entsteht, und $^1/_4$ des gesamten Schwefels fällbar wird (mit $BaCl_2$). Zugleich entweiche O oder N_2O.

Die Ursachen der verschiedenen Färbung von Lösung und festem Salz suchen Hantzsch und Semple[3]) in verschiedenem Molekulargewicht, doch fehlen bis jetzt noch zwingende Beweise. Die Forscher erhielten auch blaue Kristalle, die sie als feste Lösung von $NO(SO_3K)_2$ in $NOH(SO_3K)_2$ ansprechen. Die Kristalle enthielten 1—4% $NO(SO_3K)_2$.

In Lösung, und zwar in konzentrierter Schwefelsäure, ist die Säure selbst schon seit vielen Jahren beobachtet worden, ohne dass dies eine Untersuchung derselben hervorgerufen hat. Als Lunge sein Nitrometer konstruierte, sah er beim Schütteln der $HSNO_5$-Lösung mit Quecksilber die violblaue Farbe erscheinen, die rasch wieder verschwand. Er schrieb sie einem Stickstoffoxyd zu, das zwischen NO und N_2O_3 stehe[4]). Lunge hat damals schon 1879 darauf hingewiesen, dass diese Farbe beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1·70—1·84 schon nach Ablauf einer Minute eintritt, und dass sie im Vakuum, durch Zutritt von Luft, von oxydierenden oder reduzierenden Mitteln rasch wieder verschwindet. Eine Untersuchung zur Prüfung dieser Ansicht von einem zwischen NO und N_2O_3 stehenden Stickstoffoxyd nahm er nicht vor, wie ihm auch die Entstehung von Schwefeldioxyd entging.

P. Sabatier[5]) leitete gleiche Teile Stickoxyd und Luft durch

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **15**, 408 und Compt. rend. **19**, 792 (1844).

[2]) Lieb. Ann. **158**, 205. [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2744.

[4]) Dingl. polyt. Journ. **233**, 155: Verhalten der Stickstoffsäuren zu Schwefelsäure 1879.

[5]) Compt. rend. **122**, 1479.

eine auf 0° abgekühlte, mit 1/4 Volumen Wasser versetzte mit SO_2 gesättigte Schwefelsäure. Er nimmt die hypothetische Zwischenstufe $NO.SO_3H$ an, die farblos sein soll. Er beobachtete die Verbindung $NO(SO_3H)_2$ hier, ebenso wie auch bei Einwirkung von Kupfer oder Eisen auf eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure, ebenso bei Silber, Zinn und Aluminium, langsamer bei Kadmium, Antimon und Blei[1]), Zinkphosphür, Zinkarsenid, Baryumhypophosphit, weniger gut bei Schwefelblei und Zinnchlorür. Mit Kupfer erhielt er blaue, mit Eisen hellrötliche Lösungen. Anwendung einer Lösung von Kupfersulfat und Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure befähigt auch As_2S_3, ZnS, Bi_2S_3, Zink- und Magnesiumpulver zur Reduktion der Nitrosylschwefelsäure zu Stickoxyddisulfosäure. Schwefeldioxyd verändert Nitrosylschwefelsäurelösung nur bei Gegenwart von etwas Wasser, indem dann die blaue Farbe auftritt. Einleiten von Stickoxyd in schwefelsaure Kupfersulfatlösung lässt ebenfalls $NO(SO_3H)_2$ entstehen. Die Lösung entfärbt sich allmählich unter Entstehung von Stickoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure. H_2O_2, Cl, Br, $KClO_3$ entfärben sie sofort; ebenso wirkt Schütteln mit Luft.

Bei der Darstellung von Stickoxyd nach der Methode von Emich (loc. cit.) hatte ich beobachtet, dass eine rege Stickoxydentwicklung nach dem ersten Schütteln der Nitrosylschwefelsäurelösung mit Quecksilber nicht eintrat, dass sie aber sofort begann, als die Lösung violett geworden war, und dass sie aufhörte, als die Lösung entfärbt war. Es war daher von Interesse, zu prüfen, ob $NO(SO_3H)_2$ nur ein regelmässig auftretendes Nebenprodukt oder ein wesentlicher Faktor bei der Stickoxydentbindung sei. Gegen die erstere Annahme sprach schon die erwähnte Verknüpfung von Stickoxydentwicklung und violetter Farbe. Wurde die blaue Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt und stark geschüttelt, so wurde sie unter Stickoxydentwicklung farblos und enthielt dann nachweislich nur noch Quecksilbersulfat und Nitrosylschwefelsäure gelöst in Schwefelsäure. Um das Quecksilber noch auszuschalten, stellte ich mir durch Einleiten von wenig Schwefeldioxyd in eine schwefelsaure $HSNO_5$-Lösung eine farblose Flüssigkeit her, die stark nach Schwefeldioxyd roch. Schütteln dieser Lösung lieferte ein Gas, in dem ich durch den Geruch kleine Mengen von Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd zu erkennen glaubte. Die Flüssigkeit

[1]) Compt. rend. **123**, 255 (1896).

wurde daher verschlossen stehen gelassen. Sie war nach wenigen Stunden schon deutlich braun, nach zehn Stunden tief violett. Schwefeldioxyd wirkt also auch in 95%iger Schwefelsäure auf Nitrosylschwefelsäure, aber nur sehr langsam. Erhitzen beschleunigt die Entstehung so sehr, dass dies eine bequeme Methode zur Darstellung metallfreier und recht gut haltbarer Stickoxyddisulfosäurelösung bildet. Wurde die so erhaltene Flüssigkeit im luftleeren Raum geschüttelt, so gab sie ebenfalls Stickoxyd ab zusammen mit Schwefeldioxyd. Zusatz von Wasser bewirkte, je nach der Menge, verschiedene Änderungen. Zusatz von sehr wenig Wasser zu einer noch Schwefeldioxyd enthaltenden Lösung machte die Färbung intensiver. Wurde die Lösung vorher so lange erhitzt, bis sich Schwefeldioxyd kaum noch bemerklich machte, abgekühlt, und dann ganz wenig Wasser zugefügt, so trat unter Stickoxydentwicklung momentane Entfärbung ein. Zugiessen zu Wasser veranlasst Entstehung von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd, sowie in kleiner Menge von Stickstoffoxydul. Zusatz von wenig Eis zu der stark abgekühlten Lösung verstärkt die Färbung. Lässt man die Lösung dann wieder Zimmertemperatur annehmen, so gibt sie Stickoxyd ab. Die Zusammensetzung der Gase ändert sich bei verschiedenem Wasserzusatz etwa wie folgt:

H_2SO_4 $\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad$ H_2O

$$(SO_2 + \text{wenig } NO) \rightarrow NO \rightarrow NO + NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + N_2O.$$

Bei einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration, die mit der Konzentration der Stickoxyddisulfosäure sich etwas zu ändern scheint, wird also Stickoxyd oder nahezu nur Stickoxyd mit wenig Stickstoffdioxyd und Schwefeldioxyd entwickelt. Stickstoffoxydul tritt erst bei weitgehender Verdünnung merklich auf. Die Konzentration, wo dies geschieht, liegt bei etwa 50% H_2SO_4 für Überschuss von Schwefeldioxyd.

Es lag nahe, zu untersuchen, in welcher Weise ein Strom von Schwefeldioxyd auf Nitrosylschwefelsäurelösungen verschiedener Schwefelsäurekonzentration wirkt. Der Versuch ergab, dass in einer etwa 80% starken Schwefelsäure rasch Stickoxyddisulfosäure entstand, und Stickoxydentbindung auftrat. In grösserer Verdünnung bei 60% H_2SO_4 trat die violette Säure nur bei ganz tiefer Temperatur auf. Erwärmung bewirkte Zersetzung. Aus diesen Erscheinungen schloss ich, dass vielleicht eine Reaktion folgender Art vorliege:

$$\text{I.} \quad 2NO_2.SO_3H + 3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2NO\begin{matrix} \diagup SO_2.OH \\ \diagdown SO_2.OH \end{matrix} + H_2SO_4.$$

$$\text{II. } NO\begin{matrix} \diagup SO_2 . OH \\ \diagdown SO_2 . OH \end{matrix} + 2NO_2 . SO_2 . OH + 2H_2O \rightarrow 3NO + 4H_2SO_4.$$

Es war das zum Teil ein Analogieschluss, gestützt auf die Erfahrungen Raschigs. Es können dabei und werden wohl auch noch Zwischenstufen auftreten, darunter höchstwahrscheinlich die Stickoxydtrisulfosäure (Trisulfoxyazosäure) und vielleicht auch eine noch ganz hypothetische Stickoxydmonosulfosäure.

Den Beweis dafür, ob die erwähnte Reaktion wirklich vorliegt, d. h. mit den betreffenden Molekularkoeffizienten, kann man wohl auf kinetischem Wege erbringen.

Dass überhaupt die Stickoxyddisulfosäure mit einer etwas Wasser enthaltenden Nitrosylschwefelsäure Stickoxyd und Schwefelsäure gibt, und zwar quantitativ, wurde durch Eintragen von $NO(SO_3K)_2$ in eine Lösung von $HSNO_5$ in 70% starker H_2SO_4 nachgewiesen. Das entweichende Gas bestand nämlich ausschliesslich aus Stickoxyd, und in der Flüssigkeit konnte nach längerm Schütteln im Vakuum durch Bestimmung des Gesamtstickstoffs und des Permanganattiters nur noch Nitrosylschwefelsäure nachgewiesen werden, eine Tatsache, die für das Vorhandensein einer nur Stickoxyd (als Gas) bildenden Reaktion zwischen $HSNO_5$ und $NO(SO_3H)_2$ beweisend erscheint.

Reaktion I ist durch die früher erwähnten Versuche ausreichend gestützt.

Die Leichtigkeit, mit der die Reaktionen eintreten, und das grosse Anwachsen der Geschwindigkeit mit steigender Temperatur und Wasserkonzentration, sowie die Übereinstimmung der Konzentrationen, bei denen die Reaktion am raschesten ging mit denjenigen des Bleikammerprozesses, konnte die Vermutung erregen, als ob auch diese Verbindung in der Kammer eine Rolle spiele.

War dies der Fall, dann musste man das Wasser + Schwefeldioxyd bei dem Prozess der Oxydation von Schwefeldioxyd ersetzen können durch Quecksilber oder die andern Metalle, die Nitrosylschwefelsäure zu $NO(SO_3H)_2$ reduzierten. Dahin gerichtete Versuche ergaben in der Tat folgendes:

1. Ein Gemisch von Schwefeldioxyd mit überschüssigem Sauerstoff veränderte eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure merklich erst nach Stunden.

2. Zusatz von Quecksilber beschleunigte die Reaktion derart, dass nahezu alles Schwefeldioxyd unter heftigster Erhitzung oxydiert wurde. Hatte sich einmal $NO(SO_3H)_2$ gebildet, so ging die Reaktion längere

Zeit weiter, um schliesslich (infolge zu hoher Konzentration?) wieder zum Stillstand zu kommen. Diese Erscheinungen können vielleicht auch von einer Induktion herrühren, der Verlauf des Vorgangs bildet nur eine Art Indizienbeweis. Zugleich wurde das Auftreten von Bleikammerkristallen im obern Teil des Gefässes beobachtet, die sich immer abwechselnd bildeten und, sowie mehr Schwefeldioxyd eintrat, unter Aufbrausen zersetzten. Liess man die Flüssigkeit heiss werden, so ging die Reaktion weiter, ohne mit der Zeit merklich schwächer zu werden; nur allzu starke Erhitzung verlangsamte etwas. Ein Temperaturoptimum scheint zu existieren, doch fehlt noch der exakte Nachweis.

3. 80% starke Schwefelsäure, in der Nitrosylschwefelsäure gelöst ist, oxydiert ebenfalls sehr rasch und hat dabei hellviolette Farbe, ebenso wie die erwähnte heisse und ganz konzentrierte.

4. In etwa 60% starker Schwefelsäure tritt in tieferer Temperatur nur ganz leichte schmutzig bräunliche Farbe auf, die der ganz verdünnten $NO(SO_3H)_2$. Dann erhitzt sich die Flüssigkeit heftig, und die Oxydation verläuft geradezu augenblicklich. Es tritt beim Einleiten von Schwefeldioxyd allein fast reines Stickoxyd auf, beim Einleiten von Schwefeldioxyd und Sauerstoff ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd. In dieser Verdünnung konnte Messbarkeit der Reaktion nicht erzielt werden.

5. In Schwefelsäure unter 50% trat selbst bei grossem Sauerstoffüberschuss Stickstoffoxydul in kleiner Menge auf.

Man muss aus diesen Ergebnissen entnehmen, dass die erwähnte Reaktion in der Bleikammer eine Rolle spielen kann, aber nicht, dass sie die Hauptrolle spielen muss. Es ist auch möglich, dass zum Teil $2NO_2.SO_3H + SO_2 + 2H_2O$ direkt $2NO + 3H_2SO_4$ gibt, sowie dass es nicht die Nitrosylschwefelsäure selbst, sondern die Produkte ihrer Hydrolyse sind, die die vorwiegende Menge Stickoxyd und Schwefelsäure liefern, ganz abgesehen von andern noch möglichen Reaktionen. Gegen die Annahme der Reaktion der Hydrolysierungsprodukte spricht, dass Reaktionen mit so komplizierten Molekularkoeffizienten und vor allem mit einem Zusammenreagieren von so vielerlei verschiedenen Stoffen auf einmal nach Analogien unwahrscheinlich sind (van't Hoff). Einige Fälle sind aber doch bekannt, wie schon erwähnt wurde. Ein zweiter Vorwurf, der auch die direkte Reaktion zwischen $2HSNO_5$, SO_2 und $2H_2O$ trifft, ist der, dass Raschig, im Gebiet der von ihm untersuchten Schwefelstickstoffsäuren wenigstens, Oxydations- und Reduktionsvorgänge aus Kondensation und Abspaltung von Schwefelsäure erklären konnte. Es lässt sich auch eine Beziehung, natürlich nur ganz

formaler Art, zu den Raschigschen Dihydroxylaminverbindungen herausfinden, wenn man die Sulfazinsäure $O\langle{NOH.SO_3H \atop NOH.SO_3H}$, wie Raschig tat, als Derivat, und zwar als inneres Anhydrid der Dihydroxylaminsulfosäure ansieht. Es ist mir zwar nie gelungen, die Nitrososulfosäure $NO.SO_3H$ darzustellen oder auch nur eine Reaktion zu erhalten, die auf ihre Existenz deutet, aber ich fand, dass sulfazinsaures Kalium, längere Zeit über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, sich violett färbt und etwas Stickoxyd abgibt. Der grössere Teil bleibt unzersetzt. Zugleich zerfliesst das Phosphorpentoxyd. Es ist also formal gerechtfertigt, wenn man schreibt:

$$O\langle{NO\boxed{H}.SO_3K \atop N\boxed{OH}.SO_3K} \rightarrow \left\{{NO.SO_3K \atop NO.SO_3K}\right\}_{+H_2O} \rightarrow NO\langle{SO_3K \atop SO_3K} + NO.$$

Sulfazinsaures Kalium hypothetisch

Einen Beweis für die Existenz von Dihydroxylaminderivaten wird man darin nicht erblicken wollen, man wird aber die Existenz von Nitrososulfosäure für nicht ganz unwahrscheinlich halten. Mehr Wahrscheinlichkeit lässt sich auch wohl kaum aus solchen formalen Beziehungen entnehmen.

Man wird also die Gleichungen I. und II. zusammen mit der:

$$\text{III.} \quad 2NO + O_2 = 2NO_2$$

als wahrscheinlicher ansehen, als die zwei andern Möglichkeiten (direkte Reaktion oder Reaktion der Hydrolysierungsprodukte) ohne zu übersehen, dass für den Beweis des Vorwiegens ein Kriterium mangelt.

Die Annahme einer gleichzeitigen Oxydation von NO zu NO_2 und (indirekter, durch Kondensation und Spaltung bedingter) Reduktion dieses Stickstoffdioxyds zu Stickoxyd ist auch insofern durchaus gerechtfertigt, als, wie bekannt, Stickoxyd hier ebenso, wie Zusatz von Stickstoffdioxyd wirkt. Ostwald[1]) verlangt zum Beweis einer Zwischenreaktion mit gleichzeitiger Oxydation und Reduktion, dass Zusatz des reduzierten Stoffes ebenso, wie die des oxydierten wirken müsse. Es darf dabei nicht vergessen werden, dass die Stufen gar nicht die a priori wahrscheinlichsten zu sein brauchen. Diese Forderung Ostwalds ist hier befriedigt.

Im folgenden will ich noch eine kurze Darstellung dessen geben, was man bis jetzt mit Sicherheit über den Prozess in der Bleikammer aussagen kann, und auch dessen, was wahrscheinlich ist.

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 127 (1888).

6. Die Theorie des Bleikammerprozesses.

Durch die Untersuchungen von Lunge und Naef, Schertel und andern ist festgestellt, dass schon in der ersten Kammer eine stark nitrosylschwefelsäurehaltige Schwefelsäure sich niederschlägt. Ferner ist bekannt, dass die Konzentration der Schwefelsäure in den Kammern nur von 55—65 % schwankt, und dass Denitrierung der Kammersäure durch Verdünnung mit kaltem oder heissem Wasser oder Dampf nur sehr unvollständig wirkt. Anderseits haben Versuche, den Gloverturm als Produktionsturm zu verwenden, ergeben, dass seine Denitrierungszone 200 mal so viel Säure produziert, als ein gleicher Raum in der Kammer.

Fassen wir alle diese Ergebnisse zusammen in einen Schluss, so lautet dieser: Die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure, wie sie durch örtlich getrennte Temperatur- und Konzentrationsdifferenzen hervorgebracht wird, ist nicht die produktivste der Kammerreaktionen, oder besser, nicht die produktivste Reaktion des Systems. Denn wäre dies der Fall, so müsste im Gloverturm relativ wenig Säure produziert werden, da hier die Hydrolyse der starken Nitrosylschwefelsäurelösungen wegen zu geringer Verdünnung, ja gerade wegen des Gegenteils, wegen wachsender Konzentration zu wenig ausmacht, wie denn auch Lunge sagt, dass das Zusammenwirken von Schwefeldioxyd und Eindampfung vor allem zu nützen scheine. Im Gloverturm muss also die grösste Menge der Schwefelsäure auf anderm Wege, als dem der lokal getrennten Bildung und Hydrolyse produziert werden. Hier stellt sich als ein wahrscheinlicherer von den vielen möglichen Wegen der der gleichzeitigen Bildung und Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure am selben Ort oder der über Stickoxyddisulfosäure heraus. Der letztere würde dem Vorteil gleichzeitiger Konzentration und Schwefligsäurewirkung besser Rechnung tragen, umsomehr, als die geeignetste Konzentration mit den niedern Konzentrationen im Gloverturm, wo denitriert wird, zusammenfällt.

Für die Kammern gilt ähnliches. Auch hier sind die Differenzen der Wasserkonzentration verhältnismässig gering. Lunge und Sorel haben die Ansicht aufgestellt, dass Bildung und Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure an verschiedenen Orten stattfinden. Sorel hat zugleich auch noch den Fall von gleichzeitiger und am selben Ort stattfindender Hydrolyse berücksichtigt. Man wird der erstern Theorie noch immer beipflichten mit dem Vorbehalt, dass nicht feste Nitrosylschwefelsäure, sondern schon in starker Schwefelsäure gelöste durch schwächere

Schwefelsäure hydrolysiert wird, und dass der Anteil dieser Reaktion wegen unmessbarer Geschwindigkeit zur Zeit unbestimmbar ist.

Es bleiben dabei aber noch die Fragen:

1. Woher kommt die Schwefelsäure, in der die Nitrosylschwefelsäure von Anfang an gelöst ist?

2. Wie entsteht die Nitrosylschwefelsäure?

Es wurden zur Beantwortung dieser beiden Fragen zunächst Versuche angestellt, die die Messung der Bildungsgeschwindigkeit von $HSNO_5$ zum Ziel hatten. Sie ergaben, dass unter Bleikammerbedingungen, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur, aus SO_2, O, NO oder NO_2 und wenig H_2O augenblicklich Nitrosylschwefelsäure entsteht, bei mehr Wasser augenblicklich eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure. Die Hydrolyse führt ebenfalls, wie bei meinen Gleichgewichtsmessungen festgestellt wurde, unmessbar rasch zu einem Gleichgewicht, und damit hat sich die Frage nach der Zwischenexistenz von Nitrosylschwefelsäure insofern als mit den jetzigen Mitteln unentscheidbar herausgestellt, als nicht entschieden werden kann, ob die Hauptreaktion die direkte oder die mit der Zwischenstufe ist.

Zur Entscheidung der Frage, ob überhaupt Zwischenstufen auftreten, werden wohl Koppelungen das Mittel abgeben, mit dessen Hilfe man bei unmessbar rasch verlaufender Gesamtreaktion solche feststellen wird. Einstweilen, solange derartige Versuche noch nicht auf dem Gebiet der Bleikammerreaktionen ausgeführt sind, bleibt nichts anderes übrig, als die unter Bleikammerbedingungen nachweislich eintretenden Reaktionen zu registrieren, und man wird derjenigen Theorie den Vorzug geben, die aus möglichst wenig Eigentümlichkeiten der in Rede stehenden Stoffe möglichst viele der nachweislich eintretenden Reaktionen ableiten lässt. Damit komme ich auf Raschigs Theorie zurück. Ihr fehlte nur, dass ihre wichtigste Reaktion als unter Bleikammerbedingungen eintretend nachgewiesen worden wäre.

Von der Annahme seiner beiden Prinzipien ausgehend, kann man folgendes Schema in der Bleikammer und im Gloverturm eintretender Reaktionen aufstellen. Alle verlaufen unmessbar rasch. Als Molekularkoeffizienten sind die einfachsten angenommen, was man als hypothetisch zu bezeichnen berechtigt ist:

1. $NO + NO_2 + H_2O = 2\,NO.OH.$

2. $$\begin{matrix} NO.\boxed{OH + H}SO_3H \\ NO.\boxed{OH + H}SO_3H \end{matrix} \longrightarrow (2\,NO.SO_3H + 2\,H_2O) \longrightarrow$$

Nitrososulfonsäure; ganz hypothetisch.

3. $\rightarrow NO\begin{matrix} SO_3H \\ SO_3H \end{matrix} + NO + 2H_2O.$

4. $NO\begin{matrix} \boxed{SO_3H + OH}.NO \\ \boxed{SO_3H + OH}.NO \end{matrix} \longrightarrow 3NO + 2H_2SO_4.$

5. $2NO + O + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO_2.SO_3H + H_2O.$

6. $2ONO.SO_3H + 2H_2O + NO(SO_3H)_2 \rightarrow 4H_2SO_4 + 3NO$ (ganz analog 4).

7. $\begin{matrix} ONO \\ +H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} SO_3H \\ -OH \end{matrix} \rightarrow H_2SO_4 + NO.OH$ (Lunge).

Zusammenfassung von 7., 2., 3., 4. ergibt die Bruttogleichung:

8. $2SO_2.OH.ONO + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$ (Lunge).

Ferner findet statt:

9. $2NO + O_2 = 2NO_2$ (Lunge-Porschnew).

Die Summengleichung für den ganzen Vorgang wäre also:

10. $2NO + O + H_2O + SO_2 = 2NO + H_2SO_4.$

Es ist hier also NO der Katalysator, der aus der Bruttogleichung herausfällt. Zur Erklärung der Bildung von Stickstoffoxydul wird man die experimentell erwiesene Möglichkeit der Entstehung von Stickstoffoxydul aus $NO(SO_3H)_2$ beiziehen, die ich absichtlich nicht formuliere, um kein bloss formales Element hier aufzunehmen. Ich glaube aber, dass die Raschigschen Prinzipien auch bei der Behandlung dieser Frage Beachtung verdienen, und ich beabsichtige, wenn möglich, die Untersuchungen über diese Reaktionen weiter fortzusetzen. Ob neben den angegebenen Reaktionen noch direkte stattfinden von folgender Art:

11. $2NO + H_2O + 2SO_2 + 3O = 2NO_2.SO_3H$ (Lunge),
12. $SO_2 + HNO_3$(Dampf) $= NO_2.SO_3H$ (Lunge),
13. $SO_2 + NO.OH + O = SO_2.OH.NO_2$ (Lunge),
14. $2SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O = 2NO_2.SO_3H$ (Lunge).
15. $2SO_2 + 2NO_2 + O + H_2O = 2HSNO_5$ (Lunge)

bleibt unentschieden, man wird sie aber als Schemata gelten lassen.

Ebenso bleibt wegen der unmessbar grossen Geschwindigkeit unentschieden, welche von den erwähnten Reaktionen vorwiegen, und es bleibt nicht nur die Möglichkeit, sondern die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer grossen Anzahl anderer, noch unbekannter Reaktionen. Der Grund dafür liegt in der ausserordentlich grossen Mannigfaltigkeit der Kondensationsprodukte, welche die Stickstoffsäuren mit Schwefelverbindungen bilden.

Schluss.

Fassen wir die Ergebnisse vorliegender Arbeit kurz zusammen.

1. Das wichtigste ist: Infolge unmessbar grosser Geschwindigkeit der Reaktionen bleibt die Frage nach den Reaktionen, die in der Bleikammer die grösste Rolle spielen, offen und mit Hilfe unserer jetzigen Kriterien unentscheidbar.

2. Es wurde die Oxydation von Schwefeldioxyd in wässeriger und schwefelsaurer Lösung unter dem katalytischen Einfluss von Stickstoffverbindungen qualitativ untersucht.

3. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitrosylschwefelsäure bei 25° in einigen Schwefelsäure-Wassergemischen wurde gemessen und konstatiert, dass in konzentriertern Schwefelsäuren die Hydrolyse mit noch messbarer Geschwindigkeit erfolgt und sich über die Entweichungsgeschwindigkeit des Stickoxyds darüberlagert, bei verdünntern jedoch so rasch eintritt, dass bloss noch die Entweichungsgeschwindigkeit von Stickoxyd aus der übersättigten Lösung gemessen wird.

4. Eine Anzahl von Gleichgewichten zwischen NO, NO_2, N_2O_4, HNO_3, $HNO_2(HSNO_5)$ und H_2SO_4 wurde bestimmt in der Abhängigkeit von Temperatur und Schwefelsäurekonzentration.

5. Es wurde festgestellt, dass Stickoxyd Schwefelsäure bei Gegenwart von Salpetersäure bis zu Schwefeldioxyd zu reduzieren vermag, und das Wesen dieser Reduktion in einer Kondensation und Spaltung (entsprechend Raschig loc. cit.) gefunden.

6. Das Auftreten einer nur zu Stickoxyd und Schwefelsäure führenden Reaktion zwischen Stickoxyddisulfosäure und salpetriger Säure (bezw. Nitrosylschwefelsäure oder deren Zersetzungsprodukten) unter Bleikammerbedingungen wurde nachgewiesen und ihre nahe Beziehung zum Prozess, namentlich im Gloverturm und im Plattenturm wahrscheinlich gemacht.

7. Es wurden einige neue Bildungsweisen von Stickoxyddisulfosäure beobachtet und festgestellt, dass Schwefeldioxyd auch in konzentrierter Schwefelsäure die Nitrosylschwefelsäure zu Stickoxyddisulfosäure reduziert, und dass die Reduktion durch Erhitzen beschleunigt wird.

8. Es wurde bestätigt, was bisher über die Giftwirkung des Stickstoffdioxyds bekannt war.

9. Es wurde darauf hingewiesen, dass die übliche Methode zur Analyse der Bleikammergase in bezug auf die Bestimmung von Stickstoffsäuren nicht brauchbar ist, und dass man deshalb über die in der

Kammer vorherrschende Art von Stickstoffoxyden, entgegen der bisherigen Ansicht, nicht orientiert ist.

10. Es wurde eine historisch-kritische Darstellung der Theorien und eine möglichst vollständige Zusammenstellung der Literatur über die Theorien, sowie:

11. Eine Zusammenfassung der bis jetzt sicher bekannten Bleikammerreaktionen gegeben.

12. Es wurde bestätigt, dass die noch viel zu wenig bekannten, schon von Estreicher und Ebert empfohlenen Spiralglasröhren besonders auf Biegung senkrecht zur Achse der Spirale weitgehend deformiert werden können, ohne zu springen, und damit ein bequemeres und beweglicheres Mittel zu Verbindungen abgeben, als z. B. Kundtsche Federn, so dass der säureempfindliche und gasdurchlässige Kautschuk in sehr vielen Fällen entbehrlich wird. Ein Nachteil bleibt für manche Zwecke das enge Lumen und die Länge, die die Ausgleichung von Druckdifferenzen einigermassen verzögert.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

Über die Löslichkeit des β-l-Asparagins und der β-l-Asparaginsäure.

Von

Harry W. Bresler.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Bei Untersuchungen über das Rotationsvermögen des natürlich vorkommenden Asparagins und der Asparaginsäure, den *β-l*-Verbindungen, ergab es sich, dass die Löslichkeitszahlen für Wasser sehr voneinander abweichen.

100 Teile Wasser lösen Teile Asparagin:

Temperatur *t*	Beobachter:			
	Biltz[1])	*Plissou-Henry*[2])	*Becker*[3])	*Guareschi*[4])
0°	—	—	—	0·950
10	—	—	1·219	—
10·5	—	—	—	1·790
13	—	1·721	—	—
16	9·09	—	—	—
20	—	—	2·127	—
28	—	—	—	3·531
40	—	—	—	5·731
50	—	—	—	9·999
78	—	—	—	17·920
100	—	—	—	53·760

Ich stellte nun die Löslichkeit nochmals fest; als Ausgangsmaterial des zu den Löslichkeitsbestimmungen benutzten Asparagins dienten etiolierte Bohnen; dieselben wurden mit Wasser erschöpft, die erhaltene im Vakuum konzentrierte Lösung durch Aufkochen vom Eiweiss befreit, das Filtrat mit Tierkohle gesotten, zur Kristallisation eingedampft und das auskristallisierte Asparagin dreimal aus 60%igem Alkohol umkristallisiert.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

[1]) Wied. Ann. **12**, 54.

[2]) Ann. Chim. Phys. (2) **35**, 175; **40**, 303; **45**, 304; **37**, 81.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2334; **14**, 1030. [4]) Journal 1876, 776.

0·1824 g gaben 0·2437 g CO_2 und 0·1000 g H_2O.

0·3428 g nach Kjeldahl verbrannt neutralisierten 52·1 ccm $^1/_{10}$-n. HCl.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_3$:	Gefunden:
36·36% C	36·48% C
6·06% H	6·09% H
21·21% N	21·28% N.

$$\alpha_{D_{20}} = -4{\cdot}65^\circ,\ p = 2{\cdot}04\ \text{g}.$$

Zu den Löslichkeitsbestimmungen bediente ich mich des von Lieben[1]) zusammengestellten Apparats, welcher Fehlerquellen so gut wie ganz ausschliesst; die Tourenzahl der Transmission 100, die Dauer des Schüttelns $2^1/_2$ Stunden.

Um sicher zu sein, dass jedesmal die Lösung für betreffende Temperatur gesättigt war, wurden zwei sich gegenseitig kontrollierende Methoden angewandt, welche Raupenstrauch Erwärmungs- und Abkühlungsmethode nennt, und wobei man folgendermassen verfährt:

Das Lösungsmittel wird mit einem Überschuss der zu lösenden Substanz bei einer niedern Temperatur als derjenigen, bei welcher die Löslichkeit bestimmt werden soll, zusammengebracht und auf die gewünschte Temperatur erwärmt; bei diesem Verfahren gelangt man bei Substanzen, deren Löslichkeit bei steigender Temperatur zunimmt, von einer ungesättigten zu einer gesättigten Lösung. Es wäre hierbei jedoch möglich, dass die Lösung ungesättigt bliebe. Zur Kontrolle werden Bestimmungen ausgeführt, indem man die Lösung bei höherer Temperatur sättigt und auf die gewünschte Temperatur herunterkühlt: bei dieser Methode könnte jedoch die Lösung übersättigt bleiben. Wenn es nun, wie Gay-Lussac bekanntlich zum ersten Male ausgesprochen hat, bei einer bestimmten Temperatur unter gleichem Drucke für eine Substanz und dasselbe Lösungsmittel nur einen Sättigungspunkt gibt, so ist man, wenn die Resultate dieser beiden Methoden übereinstimmen, sicher, den Sättigungspunkt erreicht zu haben.

Die Bestimmungen nach jeder Methode wurden doppelt ausgeführt und das Mittel davon genommen; die bei 100° getrocknete Substanz wurde gewogen und auf Asparagin mit einem Moleküle H_2O umgerechnet.

Die gefundenen neun Werte sind in der Konstruktionszeichnung I durch kleine Kreise festgelegt und mit den Zahlen 1—9 nummeriert. Die Verbindungslinie dieser Punkte stellt eine krumme Linie dar, welche mit einer geometrischen Linie keine Übereinstimmung hat. Trägt man aber die Temperaturen als Abszissen, die Grammwerte als Ordinaten auf, und zwar für einen Temperaturgrad die Länge von 4 mm und für

---

[1]) Monatshefte für Chemie 6, 563.

1 g gelöste Substanz 10 mm, so lässt sich durch diese Punkte durch Konstruktion und Berechnung eine Kurve legen, welche einer Hyperbel gleichkommt. Die Punkte 4 und 6 liegen jedoch mehr oder weniger ausserhalb der Kurve, was auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Da die gefundenen Punkte stellenweise ziemlich weit auseinander liegen, so war es notwendig, einige Zwischenpunkte zu berechnen und zu konstruieren, welche mit x bezeichnet sind.

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$.

	Temp. t	Gelöstes Asparagin in 100 g Wasser		Durchschnitt	Berechnet
		Erwärmungsmethode	Abkühlungsmethode	$L.$	$L.$
1.	0·7°	0·9580 g	0·955 g	0·9546 g	0·906 g
2.	7·9	1·404	1·448	1·4260	1·255
3.	17·5	2·180	2·100	2·1400	2·059
4.	28·0	3·182	3·160	3·1710	3·269
5.	41·4	5·610	5·690	5·6500	5·651
6.	55·5	10·692	10·608	10·6500	10·063
7.	71·7	19·822	19·854	19·8380	20·019
8.	87·0	36·625	36·504	36·5640	36·667
9.	98·0	52·454	52·496	52·4750	52·470

Angenommen, die konstruierte Hyperbel stelle die genaue Löslichkeitskurve des β-l-Asparagins dar, so ergibt sich daraus, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt und bei höhern Temperaturen asymptodisch verläuft, d. h. die Zunahme ist eine nahezu gleichmässige. Die Konstruktion zeigt, dass die x-Achse der Hyperbel zur Horizontalen um den $\measuredangle\, \alpha$ geneigt ist, welcher sich auf 51° 35′ 25″ berechnet. Um die konstruierte Hyperbel zu den Horizontalkoordinaten, d. h. den Temperaturordinaten, und den Vertikalkordinaten, d. h. den Grammabszissen, in Beziehung zu bringen, muss man in der Hyperbelgleichung für die Koordinaten die Werte einsetzen, welche durch den $\measuredangle\, \alpha$ bedingt sind.

Nennt man die Temperaturordinate u, die Grammabszisse v, so ist:

$$x = u \,.\, \cos\alpha + v \,.\, \sin\alpha, \qquad y = v \,.\, \cos\alpha - u \,.\, \sin\alpha,$$

worin x und y die Variablen der Hyperbelgleichung sind. Die Mittelpunktsgleichung der Hyperbel lautet:

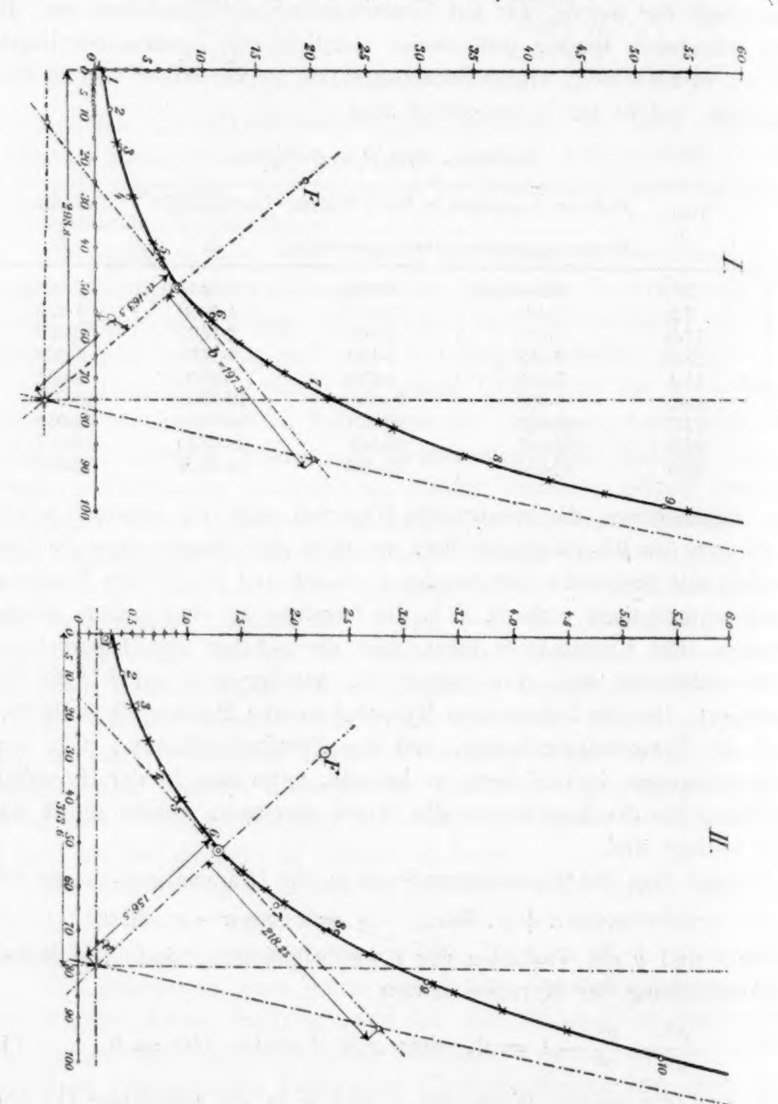
$$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} - 1 = 0, \text{ oder: } x^2 b^2 - y^2 a^2 - a^2 b^2 = 0. \tag{1}$$

Setzt man die obigen Werte für x und y in die Gleichung (1) ein, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} u^2 (b^2 . \cos^2\alpha - a^2 . \sin^2\alpha) + v^2 . (b^2 \sin^2\alpha - a^2 \cos^2\alpha) + \\ + u . v\, 2 \cos\alpha . \sin\alpha . (a^2 + b^2) - a^2 b^2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Für die Konstanten kann man in dieser Gleichung der Einfachheit halber die Buchstaben c, d, e und f setzen und erhält so:

$$c \cdot u^2 + d \cdot v^2 + e \cdot u \cdot v - f = 0. \tag{3}$$



Um die Anzahl Gramme Asparagin für eine gegebene Temperatur bequemer berechnen zu können, löst man die Gleichung (3) in bezug auf v auf, indem u als Unabhängigkeitsvariable betrachtet wird:

$$v = \frac{-e}{2d} \cdot u \pm \sqrt{\frac{f}{d} + u^2 \left[\frac{-c}{d} + \left(\frac{e}{2d}\right)^2\right]}.$$

Da die Horizontalkoordinate u in einem Abstande von 49·77 mm parallel der Temperaturachse läuft, und da 1 mm 0·1 g gelöstes Asparagin bedeutet, so ergibt sich als Formel für die Löslichkeit $L = (v - 49{\cdot}77).0{\cdot}1$, worin L die gesuchte Anzahl Gramme Asparagin bedeutet.

Da nun ferner $1^0 = 4$ mm angenommen ist, und die v-Achse der Grammachse in einem Abstande von 298·8 mm parallel läuft, so gilt für das in obige Gleichung einzusetzende $u = 4\,(74{\cdot}7 - t)$, worin t die Temperatur bedeutet, für welche die Löslichkeit des Asparagins gesucht wird. Die Konstanten c, d, e und f berechnen sich aus den Grössen für a, b und $\measuredangle\alpha$; es ist $a = 163{\cdot}5$ gemessen, $b = 197{\cdot}3$ mm aus der Gleichung berechnet.

Die aufgelöste Gleichung ergibt dann:

$$v = -2{\cdot}3576\,.\,(4\,[74{\cdot}7 - t]) + \sqrt{76607 + 5{\cdot}66\,[4\,(74{\cdot}7 - t)]^2},$$

oder:

$$L_t = (v - 49{\cdot}77)\,.\,0{\cdot}1,$$
$$v = -2{\cdot}3576\,u + \sqrt{76607 + 5{\cdot}66\,u^2},$$
$$u = 4\,(74{\cdot}7 - t).$$

β-l-Asparaginsäure.

Über die Löslichkeit der β-*l*-Asparaginsäure in Wasser liegen folgende Angaben vor:

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$.

100 Teile Wasser lösen Teile Asparaginsäure.

Temp. t	Beobachter:					
	Pasteur [1]	*Plissou* [2]	*Guareschi* [3]	*Engel* [4]	*Cook* [5]	*Becker* [6]
0°	—	—	0·206	0·372	—	—
10	—	—	—	—	—	—
11	0·2747	0·782	—	—	—	—
18	—	—	—	0·598	—	—
20	—	—	0·450	—	—	1·2—2·8
20·5	—	—	—	—	0·61	—
30	—	—	0·666	—	—	—
31·5	—	—	—	—	0·72	—
45	—	—	1·120	—	—	—
46	—	—	—	—	1·13	—
49·7	—	—	—	1·276	—	—
60	—	—	1·742	—	—	—
70	—	—	—	2·290	2·22	—
79	—	—	3·125	—	—	—
100	—	—	5·371	—	—	—

[1]) Wied. Ann. **82,** 324. [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit.
[4]) Bull. Soc. Chim. **50,** 151. [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 294. [6]) Loc. cit.

Engel berechnet die Formel: $y = 372 + 14{\cdot}14\,t - 0{\cdot}18124\,t^2 + 0{\cdot}00534\,t^3$ zwischen 0 und 70°, wenn y die Menge Asparaginsäure in 100 g H_2O gelöst, angibt.

Zur Darstellung der zu den Löslichkeitsbestimmungen dienenden Asparaginsäure wurde Asparagin, dessen Rotationsvermögens $\alpha_{D_{20}} = -4{\cdot}65^0$ betrug, auf dem Wasserbade mit Salzsäure erwärmt und die erhaltene Säure so lange aus heissem Wasser umkristallisiert, bis Silbernitrat keine Spur Chlor mehr erkennen liess. Die Analyse zeigte auch, dass die Säure frei von Asparagin war.

0·2017 g gaben 0·2664 g CO_2 und 0·0962 g H_2O.
0·3649 g nach Kjeldahl verbrannt, neutralisiert in 27·7 ccm HCl.

Berechnet für $C_4H_7NO_4$:	Gefunden:
36·09% C	36·01% C
5·26% H	5·30% H
10·52% N	10·63% N.

$\alpha_{D_{20}} = +4{\cdot}63, \quad p = 0{\cdot}3246$ g.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$.

	Temp. t	Gelöste Asparaginsäure in 100 g Wasser		Durchschnitt	Berechnet
		Erwärmungsmethode	Abkühlungsmethode	L.	L.
1.	0·2°	0·2702 g	0·2546 g	0·2674 g	0·2951 g
2.	9·5	0·4107	0·3977	0·4042	0·4060
3.	16·4	0·5278	0·5074	0·5176	0·4993
4.	31·5	0·7482	0·7546	0·7514	0·7526
5.	40·0	0·9236	0·9280	0·9258	0·9358
6.	51·0	1·2784	1·2708	1·2746	1·2557
7.	63·5	1·8124	1·8170	1·8147	1·8354
8.	70·0	2·2845	2·4155	2·3500	2·2578
9.	80·5	3·2094	3·2118	3·2106	3·1923
10.	97·4	5·3654	5·3839	5·3746	5·3647

Für die konstruierte Löslichkeitskurve, Zeichnung II, gelten dieselben Betrachtungen wie für die Kurve des Asparagins. Von den gefundenen Werten weicht Punkt 8 ziemlich von der Kurve ab, und es scheint auch hier ein Beobachtungsfehler vorzuliegen. Die Versuchswerte sind in der Zeichnung mit kleinen Kreisen bezeichnet und mit 1—10 numeriert.

Wie beim Asparagin nimmt auch die Löslichkeit der Asparaginsäure mit steigender Temperatur zu und verläuft von 80° an asymptotisch, wie aus der Kurve ersichtlich ist. Die x-Achse der konstruierten Hyperbel bildet mit der Horizontalen den $\measuredangle\,\alpha = 47^0\,23'\,44''$; die Werte für x und y sind also:

$$x = u \cdot \cos\alpha + v \cdot \sin\alpha,$$
$$y = v \cdot \cos\alpha - u \cdot \sin\alpha,$$

worin x und y die Variablen der Hyperbelgleichung.

Für die Asparaginsäure gelten ebenfalls die beim Asparagin aufgestellten Formeln 1—4; da aber die Horizontalkoordinate in einem Abstande von 15 mm parallel oberhalb der Temperaturachse läuft, und 1 mm = 0·01 g gelöste Substanz bedeutet, ist $L = (v + 15) \cdot 0{\cdot}01$, worin L die gesuchte Anzahl Gramme Asparaginsäure bedeutet.

Da nun $1^0 = 4$ mm angenommen, und da die v-Achse der Grammachse im Abstande von 313·6 mm parallel läuft, ergibt sich für $u = 4(78{\cdot}4 - t)$, worin t die Temperatur bedeutet, für welche die Löslichkeit der Asparaginsäure gesucht wird. Die Konstanten c, d, e und f berechnen sich aus den Grössen für a, b und $\measuredangle\alpha$; $a = 156{\cdot}5$ mm, $b = 218{\cdot}25$ mm.

Die Löslichkeit der Asparaginsäure für die Temperatur wird also durch die Formel ausgedrückt:

$$v = -2{\cdot}46425 \cdot 4 \cdot (78{\cdot}4 - t) + \sqrt{79996 + 5{\cdot}48576\,(4\,[78{\cdot}4 - t])^2},$$

oder

$$L_t = (v + 15) \cdot 0{\cdot}01,$$
$$v = -2{\cdot}46425\,u + \sqrt{79996 + 5{\cdot}48576\,u^2},$$
$$u = 4\,(78{\cdot}4 - t).$$

Zur Theorie der Pseudosäuren.

Von

Hugo Kauffmann.

In einer Reihe ausgezeichneter Arbeiten hat Hantzsch die Chemie der Pseudosäuren entwickelt und für viele Stoffe den Nachweis erbracht, dass sie solche Säuren sind.

Durch Untersuchungen am flüchtigen Nitroresorzin, das sich gegen Alkalien bezüglich der Farbe anders verhält wie sein nichtflüchtiges Isomeres und die andern zweiwertigen Nitrophenole, wurde ich zum Studium der Frage veranlasst, ob alle Nitrodioxybenzole Pseudosäuren sind. Mit Erwin de Pay habe ich darüber eine Reihe rein chemischer Versuche angestellt, die jedoch diese Frage völlig unentschieden liessen[1]. Schliesslich wollten wir noch zur Entscheidung die Methode von Hantzsch anwenden, die darauf beruht, dass bei Pseudosäuren die Hydrolyse der Natriumsalze kleiner sein soll, als sich aus der Dissoziationskonstanten der freien Säure berechnet. Der Sicherheit halber suchte ich vor allem, mir über die theoretische Unterlage dieser Methode mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes klar zu werden. Dabei ergab sich überraschenderweise, dass diese Methode keine Stütze im Massenwirkungsgesetz findet, denn:

> ← gleichgültig, ob ein Stoff sich als Pseudosäure oder als wahre Säure verhält, die Hydrolyse muss stets die normale sein. →

Im folgenden seien die rechnerischen Belege für diese Behauptung erbracht[2].

I. Bezeichnungen.

Die beiden Formen einer Pseudosäure oder sonst eines sich bei der Salzbildung umlagernden Stoffes seien mit P_1 und P_2 bezeichnet, die zugehörigen Ionen mit R_1 und R_2. Die wässerige Lösung der freien Säure enthält dann vorzugsweise den Stoff P_1, diejenige des Salzes das Ion R_2.

---

[1]) E. de Pay wird darüber in seiner Dissertation berichten.

[2]) Mit Herrn Prof. Wegscheider verhandelte ich mehrfach brieflich über diese Frage und danke ihm auch an dieser Stelle aufs beste für sein liebenswürdiges Entgegenkommen.

Die Konzentration sämtlicher in der Lösung vorhandener Stoffe werde durch entsprechende kleine Buchstaben ausgedrückt, also:

Stoffe:	P_1	P_2	R_1	R_2	$H^\cdot$	$Na^\cdot$	OH'
Konzentrationen:	p_1	p_2	r_1	r_2	h	n	o .

In jedem Falle, daher auch im allgemeinsten, sind die beiden Formen P_1 und P_2 gleichzeitig nebeneinander in der Lösung zugegen und stehen miteinander im Gleichgewicht. Für die beiden Ionen R_1 und R_2 gilt dasselbe, so dass wir haben:

$$P_1 \rightleftarrows P_2 \quad \text{und} \quad R_1 \rightleftarrows R_2,$$

und, falls die Gleichgewichtskonstanten α und β genannt werden:

$$p_2 = \alpha p_1, \tag{1}$$

und:

$$r_2 = \beta r_1. \tag{2}$$

Die Pseudosäuren sind dadurch charakterisiert, dass für sie gleichzeitig α sehr kleine und β sehr grosse Werte hat.

II. Beziehungen für die freie Säure.

Jede der beiden Formen steht mit ihren eigenen und den Wasserstoffionen im Gleichgewicht und hat ihre eigene Dissoziationskonstante, die für die Form P_1 den Wert k_1, für P_2 den Wert k_2 habe. Somit:

$$R_1 + H^\cdot \rightleftarrows P_1 \quad \text{und:} \quad R_2 + H^\cdot \rightleftarrows P_2.$$

Daher:

$$r_1 h = k_1 p_1 \tag{3}$$

und:

$$r_2 h = k_2 p_2. \tag{4}$$

Weder k_1, noch k_2 sind experimentell beobachtbar, denn die durch Leitfähigkeitsmessungen sich ergebende Konstante hängt zwar von diesen beiden Grössen ab, ist aber sowohl von der einen wie von der andern verschieden.

Setzen wir für eine Zahl k folgende Beziehung fest:

$$k = \frac{h(r_1 + r_2)}{p_1 + p_2}, \tag{5}$$

so kommt mit den Gleichungen (1), (2) und (3):

$$k = k_1 \frac{1 + \beta}{1 + \alpha}, \tag{6}$$

d. h. k ist eine Konstante. Sie ist, wie sich mit Leichtigkeit zeigen lässt, identisch mit der experimentell ermittelbaren Dissoziationskonstanten der freien Säure.

Um diesen Nachweis zu erbringen, berücksichtigen wir zunächst, dass für eine Lösung, die nur die freie Säure enthält, die Konzentration der $H^\cdot$-Ionen gleich der der Säureionen sein muss, dass also in diesem Fall gilt:

$$h = r_1 + r_2.$$

Nennen wir die Wanderungsgeschwindigkeit des $H^{\cdot}$-Ions u und die der R_1- und R_2-Ionen v_1 und v_2, so haben wir für die molekulare Leitfähigkeit λ die Beziehungen:

$$\lambda = \frac{u(r_1 + r_2) + v_1 r_1 + v_2 r_2}{p_1 + p_2 + r_1 + r_2},$$

und unter Zuziehung der Gleichung (2):

$$\lambda = \frac{u(1+\beta) + v_1 + v_2\beta}{p_1 + p_2 + r_1(1+\beta)} r_1.$$

Bei unendlicher Verdünnung nähern sich p_1 und p_2 der Null, so dass also wird:

$$\lambda_\infty = \frac{u(1+\beta) + v_1 + v_2\beta}{1+\beta}.$$

Aus den Ausdrücken für λ und λ_∞ leiten wir durch Quotientenbildung ab:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{r_1(1+\beta)}{p_1 + p_2 + r_1(1+\beta)},$$

oder unter Wiederentfernung von β:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{r_1 + r_2}{p_1 + p_2 + r_1 + r_2}.$$

Beachten wir noch, dass für die Verdünnung V gilt:

$$V = \frac{1}{p_1 + p_2 + r_1 + r_2},$$

so finden wir:
$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = (r_1 + r_2)V$$

und:
$$\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty} = (p_1 + p_2)V.$$

Die Gleichung (5) nimmt mit diesen Werten die Form an:

$$k = \frac{\lambda^2}{V(\lambda_\infty - \lambda)\lambda_\infty},$$

also diejenige Form, welche auch bei andern sich nicht umlagernden Säuren Geltung hat, und nach welcher die Dissoziationskonstanten stets berechnet werden. Damit ist bewiesen, dass k die aus Leitfähigkeitsmessungen sich ergebende Dissoziationskonstante ist.

III. Hydrolyse des Alkalisalzes.

Wir wollen zunächst die vereinfachende Voraussetzung, die aber später wieder fallen soll, machen, dass bei der in Betracht kommenden Verdünnung alle Salze vollständig in ihre Ionen gespalten seien. Wird der Gesamtgehalt der Lösung an Salz a genannt, so sind die Gleichungen

gültig:
$$p_1 + p_2 + r_1 + r_2 = a, \tag{7}$$
$$n = a, \tag{8}$$
$$h + n = r_1 + r_2 + o, \tag{9}$$
in welchen übrigens h gegen o verschwindet und vernachlässigt werden darf.

Für die Berechnung der Hydrolyse, d. h. für die Berechnung der Konzentration o sind noch zu benutzen die Gleichung (5):
$$k = \frac{h(r_1 + r_2)}{p_1 + p_2}, \tag{5}$$
und die Gleichung für die Dissoziation des Wassers:
$$oh = A. \tag{10}$$
Aus den drei Gleichungen (7), (8), (9) zusammen folgt:
$$p_1 + p_2 = o$$
und:
$$r_1 + r_2 = a - o,$$
so dass die Gleichung (5) liefert:
$$k = \frac{h(a-o)}{o},$$
woraus dann durch Elimination von h mit Hilfe von (10) sich ergibt
$$k = \frac{A(a-o)}{o^2},$$
oder umgestellt:
$$\frac{o^2}{a-o} = \frac{A}{k}. \tag{11}$$
Diese Gleichung (11) setzt die Abhängigkeit der Hydrolyse, d. h. der Konzentration der OH'-Ionen, von der experimentell ermittelbaren Dissoziationskonstanten der freien Säure fest. In dieser Gleichung kommen weder α und β, noch k_1 und k_2, also keine Grössen, die auf die Umlagerung Bezug haben, vor. Sie hat daher ganz genau die gleiche Form wie für den Fall einer gewöhnlichen, sich nicht bei der Salzbildung umlagernden Säure. Bei den Salzen von Pseudosäuren ist also trotz der Umlagerung bei der Salzbildung eine völlig normale Hydrolyse zu erwarten, d. h. die gleiche wie bei andern Säuren.

IV. Abnorme Hydrolyse.

Durch die Versuche von Hantzsch ist aufs sicherste nachgewiesen, dass tatsächlich Salze mit abnormer Hydrolyse existieren. Stets ist in diesen Fällen die Hydrolyse kleiner als die theoretisch berechnete. Da es nicht unmöglich scheint, dass durch die vereinfachende Voraussetzung des vorstehenden Abschnittes III. gewisse Momente übersehen worden sind, sollen kurz noch die allgemeinsten Formeln entwickelt werden.

Lassen wir die Annahme von der vollständigen elektrolytischen Dissoziation der Salze fallen und vernachlässigen die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen gegen die der OH'-Ionen nicht mehr[1], so kommt unter Bezeichnung der Konzentration der Salze der Säuren P_1 und P_2 mit s_1 und s_2:

$$p_1 + p_2 + r_1 + r_2 + s_1 + s_2 = a, \tag{12}$$

$$n + s_1 + s_2 = a, \tag{13}$$

$$h + n = r_1 + r_2 + o. \tag{14}$$

Hieraus folgen:

$$p_1 + p_2 = o - h,$$

$$r_1 + r_2 = n + h - o,$$

so dass die Benutzung von (5) und (10) liefert:

$$\frac{o^2 - A}{n + h - o} = \frac{A}{k}. \tag{15}$$

Wiederum erhalten wir eine Gleichung für o, die frei ist von allen sich auf die Umlagerungen beziehenden Grössen. Wir können also jetzt ganz allgemein, ohne Rücksichtnahme auf irgend welche spezielle Voraussetzung, den Satz aussprechen: Die Hydrolyse der Salze einer Pseudosäure ist ebenso gross wie die der Salze einer gewöhnlichen Säure.

Aus den Formeln lässt sich ableiten, dass beim Vergleich von Säuren gleicher Stärke (gleicher Dissoziationskonstanten), gleichgültig, ob es sich um gewöhnliche oder um Pseudosäuren handelt, die Hydrolyse um so kleiner wird, je mehr Salz undissoziiert vorhanden ist. Zu dem Zweck setzen wir kurzweg für die Summe $s_1 + s_2$ den Buchstaben s und schreiben Gleichung (15) mit Hilfe von (10) in der Form:

$$o^2 - A = \frac{A}{k}\left(n + \frac{A}{o} - o\right).$$

Wir differenzieren alsdann partiell nach s:

$$2o\frac{\partial o}{\partial s} = \frac{A}{k}\left(\frac{\partial n}{\partial s} - \frac{A}{o^2}\frac{\partial o}{\partial s} - \frac{\partial o}{\partial s}\right)$$

und erhalten hieraus:

$$\left(2o + \frac{A^2}{ko^2} + \frac{A}{k}\right)\frac{\partial o}{\partial s} = \frac{A}{k}\frac{\partial n}{\partial s}.$$

Aus Gleichung (13) finden wir:

$$\frac{\partial n}{\partial s} = -1,$$

[1]) Der Ansatz enthält nur noch die Voraussetzung, dass die Menge undissoziierter Natronlauge zu vernachlässigen sei. Die Voraussetzung beeinflusst die nachfolgende Rechnung nicht und ist nur der Einfachheit halber gewählt.

somit:
$$\left(2o + \frac{A^2}{ko^2} + \frac{A}{k}\right)\frac{\partial o}{\partial s} = -\frac{A}{k}.$$

Der Klammerausdruck auf der linken Seite ist eine stets positive Zahl, da die einzelnen Summanden stets nur positiv sein können. Die rechte Seite der Gleichung hat einen stets negativen Wert, also muss auch der Differentialquotient $\frac{\partial o}{\partial s}$ ohne Ausnahme immer ein negatives Vorzeichen haben. Mit andern Worten: Je mehr undissoziiertes Salz in der Lösung ist, desto geringer wird die Hydrolyse. Auf Grundlage des Massenwirkungsgesetzes ist also die abnorme Hydrolyse, d. h. die zu niedrige Hydrolyse, durch unvollständige elektrolytische Dissoziation der Salze zu erklären.

V. Hydrolyse des Isonitrosomethylpyrazolons.

An einem Beispiel sollen die von Hantzsch gefundenen Zahlen mit der Theorie verglichen werden. Aus der Zusammenfassung der Gleichungen (14) und (15) folgt:
$$r_1 + r_2 = \frac{k}{A}(o^2 - A).$$

Für ein Salz, dessen Hydrolyse und von dessen Säure die Dissoziationskonstante bekannt sind, lässt sich also die Ionenkonzentration $r_1 + r_2$ sehr leicht berechnen.

Das Isonitrosomethylpyrazolon werde als Beispiel gewählt[1]). Hantzsch fand für das Natriumsalz dieses Stoffes, dass bei der Konzentration $a = {}^1/_{32}$, die Hydrolyse kleiner als 0·015 % sei, dass also:
$$\frac{o}{a}100 < 0{\cdot}015,$$
oder ausgerechnet: $o < 4{\cdot}7 . 10^{-6}$.

Wir wollen setzen: $o = 4{\cdot}7 . 10^{-6} . x$,

dann ist unter x ein echter Bruch zu verstehen, dessen Wert noch unbekannt und noch zu ermitteltn ist. Die Affinitätskonstante der freien Säure nimmt Hantzsch zu $22000 . 10^{-10}$ an. Für A werde die Zahl $1{\cdot}2 . 10^{-14}$ benutzt[2]). Dann berechnet sich:
$$r_1 + r_2 = \frac{22000 . 10^{-10}}{1{\cdot}2 . 10^{-14}}(4{\cdot}7 . 4{\cdot}7 . 10^{-12} x^2 - 1{\cdot}2 . 10^{-14})$$
$$= 405 . 10^{-5} x^2 - 22 . 10^{-7}.$$

Der Grad der elektrolytischen Dissoziation des Salzes ist bestimmt durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 225.
[2]) J. Walker, Diese Zeitschr. **32**, 138 (1900).

den Quotienten $\frac{r_1 + r_2}{a}$ und hat den Wert:

$$\frac{r_1 + r_2}{a} = (405 . 10^{-5} . x^2 - 22 . 10^{-7})\, 32$$
$$= 0{\cdot}13 . x^2 - 0{\cdot}7 . 10^{-4}.$$

Den Dissoziationsgrad kann man annäherungsweise auch aus der Leitfähigkeit ermitteln. Für $a = {}^1/_{32}$ fand Hantzsch rund $\lambda = 70$; setzen wir für λ_∞ die Zahl 84, so ist, da die ausserordentlich geringe Hydrolyse von verschwindendem Einfluss wird, der Dissoziationsgrad ungefähr von der Grösse $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{70}{84} = 0{\cdot}83$. Die beiden für den Dissoziationsgrad berechneten Zahlen müssen einander gleich sein, daher:

$$0{\cdot}13\, x^2 - 0{\cdot}7 . 10^{-4} = 0{\cdot}83,$$

oder:

$$x = 2{\cdot}5.$$

Das ist aber ein Resultat, das keinen Sinn hat; denn nach der oben gegebenen Definition muss ja x kleiner als 1 sein. Die von Hantzsch beobachteten Zahlen fügen sich also keineswegs der Theorie.

Die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes vorausgesetzt, — und das muss doch unbedingt geschehen —, können wir diesem Ergebnis nur die Deutung beilegen, dass die Theorie der Hydrolyse, sowohl für die Salze der gewöhnlichen Säure wie für die der Pseudosäuren, die zu niedrigen Werte der Hydrolyse nicht immer zu erklären vermag. In den Fällen, für welche das Isonitrosomethylpyrazolon ein typisches Beispiel ist, müssen neben der Salzbildung noch andere Vorgänge, auf welche die Theorie noch keine Rücksicht genommen hat, stattfinden. Welcher Art diese Vorgänge sind, darüber liegen noch keine Anhaltspunkte vor. Nur so viel ist sicher, dass Umlagerungen, wie sie die Theorie der Pseudosäuren verlangt, nicht zu diesen Vorgängen zu rechnen sind.

Stuttgart, Technische Hochschule, 6. Dezember 1903.

Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn G. A. Hulett.

Von

F. Kohlrausch.

Unter der Überschrift: „Löslichkeit und Korngrösse. Erwiderung an Herrn Professor Kohlrausch", wendet sich Herr Hulett, Seite 357 dieses Bandes, gegen eine mir untergeschobene Äusserung, nämlich dagegen, dass ich das Bestehen einer Beziehung zwischen Löslichkeit und Korngrösse bezweifelt habe. Auf der von dem Herrn Verfasser zitierten Seite 199 meiner Abhandlung[1]) hat jedoch der bezügliche Satz den, von ihm nicht mitgeteilten, Wortlaut: „Ebenso konnte die interessante Frage nach einer Beeinflussung schwacher Löslichkeiten durch die Grösse und Form der Teilchen, worüber mir keine positiven Erfahrungen vorliegen, hier nicht berücksichtigt werden."

Wie der Herr Verfasser diese Worte in seinem Sinne interpretieren konnte, wird niemand verstehen, um so weniger, da meine Löslichkeitsbestimmungen, wie aus Seite 498 hervorgeht, vor den ersten Untersuchungen über die Korngrösse ausgeführt wurden.

Das zweite Missverständnis schliesst sich an eine Äusserung von mir über Baryumsulfat an (loc. cit. Seite 227), in der ich nach Herrn Huletts Ansicht den Schluss gezogen haben soll, „dass es gar keine Beziehung zwischen Korngrösse und Löslichkeit gibt" (Hulett, Seite 364). Meine Äusserung lautete aber: „Herr Hulett[2]) meint, dass die Zahlen durch die Feinheit des Korns etwas zu gross ausgefallen seien, und dass auch der Unterschied zwischen gefälltem und mineralischem Salz hierauf hinauskommen könnte. Diese Ansicht lässt sich nicht mehr kontrollieren. Die Tatsache, dass die Präparate nach $2^1/_2$jährigem Aufbewahren unter Wasser keine kleinern Zahlen erkennen lassen, spricht jedoch nicht für die Richtigkeit."

---

[1]) Über gesättigte wässerige Lösungen schwer löslicher Salze: Diese Zeitschr. **44**, 197 (1903).

[2]) Diese Zeitschr. **37**, 398 (1901).

Die Bemerkung behandelt überhaupt nicht die grundsätzliche Frage über den Einfluss der Korngrösse auf die Löslichkeit, sondern bezieht sich lediglich auf den konkreten Fall und vertritt in dieser Beziehung genau die Ansicht, welche Herr Hulett jetzt selbst über denselben Fall in eingehender Weise äussert (Seite 364 Zeile 23 flg.).

Es hat mir selbstverständlich fern gelegen, in einer Arbeit, in welcher ausdrücklich gesagt worden ist, dass sie aus Mangel an Erfahrung einen Gegenstand nicht berücksichtigen konnte, einen Zweifel an diesem auszudrücken. Auch Herr Hulett hätte dies wohl von vornherein annehmen sollen.

Referate.

136. Über die physikalischen Eigenschaften der Albuminmizelle von Dr. Swigel Posternak (Ann. Inst. Pasteur **15**, 85—121, 169—208, 451—496, 650 bis 592. 1901). In dieser Abhandlung entwickelt der Verfasser unter Mitteilung neugewonnenen Zahlenmaterials ausführlich seine Ansichten über die Rolle der Elektrolyte bei der Kolloidfällung, deren wesentlicher Kern darin besteht, dass, im Gegensatz zu der gebräuchlichen Auffassung, die Ionen nicht als Fällungsmittel, sondern als Solubilisatoren angesehen werden.

Verf. geht aus von dem Begriffe der Mizelle und definiert diese als die kleinste Stoffmenge, die noch alle physikalischen Eigenschaften der Substanz in sich begreift. Diese Menge braucht nicht identisch zu sein mit der Molekel, denn obwohl „über die innere Struktur der Mizelle nur sehr wenig bekannt ist", so steht es doch „ausser Zweifel, dass absolut identische Molekeln zur Bildung von Mizellen ganz verschiedener physikalischer Eigenschaften Anlass geben können". Die Mizelle ist hiernach als ein Molekularkomplex zu betrachten, und als Beweise für die soeben zitierte Behauptung werden die Erscheinungen der Allotropie und Polymorphie angeführt. Das Lösungsmittel zerlegt die Stoffe in Mizellen oder in Molekeln, und die Kolloide sind Stoffe, deren Mizellen durch das Lösungsmittel, speziell durch Wasser, nicht weiter zerteilt werden, sondern als solche in der Lösung existieren. (Hier hat Verf. anzugeben vergessen, an welchen Eigenschaften die Mizelle eines Stoffes, speziell eines Kolloids, erkannt werden soll. Ref.) Die Mizelle ist als ein sehr elastisches Gebilde von grosser Kompressibilität gedacht, und ihre Auflösung erfolgt unter erheblicher Volumenverkleinerung. Wird durch irgend welchen Umstand das Volumen der gelösten Mizelle vergrössert, so fällt sie aus.

Die Ionen eines Elektrolyten suchen vermöge einer elektrostatischen Einwirkung das Volumen der Mizelle zu verkleinern, die undissoziierten Molekeln dagegen sammeln sich um die Mizelle und bilden eine Schutzhülle, und es hängt von dem Konzentrationsverhältnisse beider, mithin von dem Dissoziationsgrade, ab, ob Lösung, resp. Fällung, erfolgt oder nicht. Nun werden in der Tat viele Kolloide, insbesondere Albumine, von sehr verdünnten Lösungen starker Elektrolyte gelöst, von höher konzentrierten gefällt, und da mit steigender Konzentration der Dissoziationsgrad abnimmt, so hält Verf. seine Annahme für gerechtfertigt. (Ein Überlegungsfehler dieser Art hätte wohl leicht vermieden werden können. Ref.)

Auf dieser Grundlage entwickelt der Verf. ausführlich eine Theorie, die im Referate nicht wiedergegeben werden kann, indem er Schritt für Schritt ihre Konsequenzen an der Erfahrung prüft. In wieweit er Bestätigung durch die Tatsachen findet, dürfte aus den folgenden, seinem Beweismateriale entnommenen Beispielen ersichtlich sein.

Für eine gewisse Art von Kolloiden ergibt die Theorie, dass die stärkste Fällungswirkung von Alkalisalzen, eine schwächere von Basen, die schwächste von

Säuren ausgeübt werden muss. Zu diesen Kolloiden gehört auch $Al(OH)_3$, und dieses löst sich bekanntlich in Basen, noch besser in Säuren, Salze dagegen fällen seine kolloidale Lösung in Wasser. Ebenso fallen ZnS und FeS usw. aus alkalischer, resp. ammoniakalischer Lösung, dagegen nicht aus Säuren. „ZnS“, fährt Verf. fort, „kann auch aus saurer Lösung fallen, aber nur, wenn die Säure schwach ist, also wenig Ionen vorhanden sind“ (welche, wie oben bemerkt, bewirken, dass Kolloide in Lösungen bleiben. Ref.). — Die Darstellung kolloidaler Sulfide, z. B. As_2S_3, durch Einleiten von H_2S in Wasser, in dem As_2S_3 oder As_2O_3 suspendiert ist, beruht nach dem Verf. darauf, dass die Ionen des Schwefelwasserstoffs der Theorie gemäss als Solubilisatoren wirken. —

Was die Experimente des Verf. über Fällung von Albuminen durch Elektrolyte anlangt, so ergibt sich fast durchgehends die bekannte Reihenfolge der Wirkung. Ist das Kolloid ursprünglich in schwacher (1‰) Salzsäure gelöst, so findet man die fällende Wirkung bei gleichem Anion am grössten bei Na, dann folgen K und NH_4, endlich H, das nur bei den NO_3-Verbindungen seine Stellung verschiebt. Bei gleichem Kation wirkt am schwächsten das Chlorid, dann folgen Bromid, Nitrat, Jodid, Sulfat. War dagegen das Albumin in 0·5‰iger Natronlauge gelöst, so wird es von den Salzen entweder gar nicht oder nur bei hohen Konzentrationen gefällt. Auffallen muss hierbei die Veränderung der Wirkung der Ammoniumsalze, die bei weitem am stärksten fällend wirken. (Es liegt nahe, die Reaktion $NH_4 + OH' = NH_4OH$ zur Erklärung heranzuziehen, welche zur Bildung des betr. Na-Salzes führen würde, indessen reicht die Annahme des Entstehens von Na-Salz allein nicht aus, weil dann der Zusatz von Na-Salz selbst erst recht stark wirken müsste, was nicht der Fall ist. Man muss daher wohl entweder dem Hydroxyl in dieser Verdünnung (ca. 0·05 und 0·005) eine starke „physikalische“ Lösungswirkung auf das Albumin zuschreiben oder die partielle Bildung eines Natriumsalzes des Albumins annehmen, in beiden Fällen darf dann, wenigstens qualitativ, die Fällungswirkung der Ammoniumsalze auf das Wegfangen von Hydroxyl und die Bildung des dissoziierten Natriumsalzes zurückgeführt werden. Ref.)

Endlich ist noch zu erwähnen, dass Verf. auch Versuche bei Siedehitze angestellt hat. Din Fällungskonzentration (b) ergab sich dabei grösser als die für Zimmertemperatur gefundenen (a), die Wirkung der Salze also kleiner, und zwar zeigen die Verhältnisse $\frac{b}{a}$ für Gruppen mit gleichem Anion dieselbe Reihenfolge wie a, resp. b, das heisst also, dass, um bei Siedehitze Fällung zu erzielen, die Konzentration z. B. eines Kaliumsalzes stärker vergrössert werden muss als die des entsprechenden Natriumsalzes; bei gleichem Kation scheint sich die Reihenfolge umzukehren. *K. Drucker.*

---

137. Einige Bemerkungen über die Kolloide von G. Wyrouboff (Bull. Soc. chim. (3) 25, 1016—1022. 1901). Es handelt sich um eine Entgegnung auf die vorstehend besprochene Abhandlung. Verf. hält Posternak zwei Beispiele entgegen, die sich nach seiner Meinung mit dessen Theorie nicht vertragen, und bestreitet die Berechtigung der Annahme, dass die Löslichkeit eines kolloidalen oder kolloidähnlichen Stoffes in einer sehr verdünnten Elektrolytlösung nur auf einer „physikalischen“ Wirkung beruhe, indem er ausführt, dass eine chemische Wechselwirkung in einem solchen Falle durchaus nicht ausgeschlossen sei. Man

wird dies, besonders im Hinblick auf die Albuminstoffe, zuzugeben bereit sein; im übrigen kann Ref. dem Verf., der auch hier seine Abneigung gegen die Ionentheorie zum Ausdruck bringt, nicht durchweg beistimmen. *K. Drucker.*

---

138. **Studien über Natriumamalgam** von F. Westhausser (Diss. Leipzig. 1901). Aus Amalgam von 1% Na kristallisiert Hg_5Na, dessen Schmelzpunkt bei 152° liegt. Oberhalb 152° erhält man Hg_3Na. Der Umwandlungspunkt beider Amalgame liegt, dilatometrischen Versuchen zufolge, bei 138°. *K. Drucker.*

---

139. **Reduktionswirkung der Kohle auf Metallverbindungen** von O. Boudouard (Bull. Soc. chim. (3) 25, 282—287. 1901). Kohle, welche mit verschiedenen Stoffen gemischt war, wurde Temperaturen zwischen 445° und 1150° ausgesetzt und das entwickelte Gasgemisch analysiert. Es fanden sich für die nachgenannten Kombinationen die dabeistehenden Prozentgehalte des Gemisches:

$CaCO_3 + C$	bei	650°	34·2% CO_2	65·8% CO
„	„	800	22	78
$BaCO_3 + C$	„	800	5	95
$BaSO_4 + C$	„	800	17·1	82·9
$ZnO + C$	„	1125°—1150°	1	99
$NiO + C$	„	550	98·3	1·7
„	„	800	98·9	1·1
$CuO + C$	„	445	99	1·0

K. Drucker.

---

140. **Über die chemische Energie der Ameisensäure; Verdrängung der Salpetersäure aus Nitraten durch Ameisensäure** von P. Cazeneuve (Bull. Soc. chim. (3) 25, 427. 1901). Nitrate zeigen bei Gegenwart von Ameisensäure die Brucinreaktion auf Salpetersäure. Verf. schliesst daraus auf eine partielle Verdrängung der Salpetersäure durch Ameisensäure, was mit dem Berthelotschen Satze im Widerspruche stehen würde. Er fügt die Bemerkung hinzu, dass darum Berthelots Prinzip noch nicht als unrichtig verworfen werden müsse; es sei eben nur nicht allgemein gültig, was man ja schon wisse, im übrigen aber verliere es nichts von seiner Bedeutung.

Was das zitierte Experiment betrifft, so ist zwar von vornherein zuzugeben, dass eine Verdrängungsreaktion zwischen den beiden Säuren eintreten muss, jedoch würde das durch diesen Versuch nur dann bewiesen, wenn es feststände, dass die Brucinreaktion lediglich der undissoziierten Salpetersäure zukommt.

K. Drucker.

---

141. **Studium einer umkehrbaren Reaktion $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$** von O. Boudouard (Bull. Soc. chim. (3) 25, 484—489. 1901). Für die im Titel genannte Reaktion wurden bei 850° und 1100° die Gleichgewichtskonstanten bestimmt und zur Berechnung nach der Formel $\frac{A}{T} + ln K =$ konst. verwertet. Die Konstanz dieses Ausdrucks ist etwas mangelhaft, was der Verf. auf Versuchsfehler zurückführt (vgl. diese Zeitschr. 43, 513). *K. Drucker.*

---

142. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messung der Wellenlänge der auf ihnen erzeugten Kapillarwellen von Leo Grunmach (Wissensch. Abhandl. der Kaiserl. Normal-Eichungskommission Heft III). Die Messung der durch schwingende Stimmgabeln auf reinen Flüssigkeitsoberflächen erzeugten Kapillarwellen gestattet die Berechnung der Oberflächenspannungen. Verf. bespricht ausführlich Methode und Apparate und teilt eine Anzahl Resultate mit. Wegen der Umfänglichkeit der Abhandlung kann nur Folgendes aus der Schlussübersicht hervorgehoben werden.

Quecksilber zeigt an ganz frischer Fläche gegen Luft bei 18° die Oberflächenspannung $\alpha = 0.50$ g/cm, alle an nicht ganz frischer Fläche gemessenen Werte liegen bedeutend niedriger.

Destilliertes Wasser (frische Fläche) gegen Luft: $\alpha = 0.077$ bei 17°
Absoluter Alkohol-Luft: $\alpha = 0.019$ bei 22.8°
bei frischer Fläche, andernfalls höher.

Schwefelsäure + Wasser — Luft. $p = \%\ H_2SO_4$. t^0 = Temperatur.

p	10	20	30	40	50
α	0.0771	0.0783	0.0791	0.0803	0.0832
t^0	19.0	21.8	21.9	19.4	20.7

Ausserdem kamen zur Untersuchung Zuckerlösungen und Mineralöle, deren Messung vorläufig noch nicht mit der gleichen Genauigkeit wie die der vorgenannten Flüssigkeiten durchgeführt wurde. *K. Drucker.*

---

143. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Luft von Leo Grunmach (Ber. der Akad. der Wissensch., Berlin. 1901. 25. Juli). Nach der vorstehend genannten Methode fand sich bei — 190.3° und einem Sauerstoffgehalt von 49.9%—76.7% der Wert von α zu 11.61—12.63 Dyn/cm.

K. Drucker.

---

144. Über die Geschwindigkeiten der Bildung und Zersetzung von Methylal bei gewöhnlicher Temperatur von M. Delépine (Bull. Soc. chim. (3) 25, 364. 1901). Verf. betrachtet die Reaktion:

$$CH_2(OCH_3)_2 + H_2O \rightleftarrows HCOH + 2\,CH_3OH$$

und erwägt folgende drei Möglichkeiten, indem er das Wasser, als im grossen Überschuss vorhanden, nicht berücksichtigt.

1. Die Geschwindigkeit hängt nur ab von der Konzentration des Methylals. Dann wird $-\frac{dx}{dt} = K_1(x - l)$, wo l die Gleichgewichtskonzentration bedeutet.

2. Ausser der Methylalkonzentration ist die eines der entsprechenden Stoffe von Bedeutung für die beobachtete Geschwindigkeit; die Formel lautet dann, wenn anfangs die Methylalkonzentration 1 herrschte:

$$-\frac{dx}{dt} = k_2 x - k_1 (1 x).$$

3. Alle drei Konzentrationen sind Komponenten der Geschwindigkeit:

$$-\frac{dx}{dt} = k'_2 x - k'_1 (1 - x)^2.$$

Bei der Integration findet sich die Identität der den beiden ersten Formeln ent-

sprechenden Integrale, und Verf. schliesst daraus, dass man nicht imstande sei, mit Hilfe der modernen reaktionskinetischen Ansätze die von ihm aufgestellten Fragen zu beantworten. (Die Ursache dieses Fehlschlusses ergibt sich klar bei Betrachtung des Ansatzes 1. Ref.)

Auffälligerweise zeigen die Integrale von 2. und 3. bei Berechnung der Versuchsresultate fast gleiche Werte. Es kann sich hierbei nur um Zufälligkeiten in den Zahlen oder um starke Verschiedenheit der zusammengehörigen Partial-Geschwindigkeitskoeffizienten handeln. Die Gleichung:

$$-\frac{dx}{dt} = k''_2 x - k''_1(1-x)^3$$

setzt Verf. nicht an. *K. Drucker.*

---

145. Wirkung von Sauerstoff auf Merkurisulfid von H. Pélabon (Bull. Soc. chim. (3) **25**, 777—785. 1901). Verf. studierte die Reaktion $HgS + H_2 \rightleftarrows H_2S + Hg$ bei verschiedenen Temperaturen. Er fand, von $HgS + H_2$ ausgehend, den relativen, d. h. auf den Totaldruck bezogenen Partialdruck ϱ des H_2S im Gleichgewicht unabhängig vom Totaldrucke bei Überschuss von Hg. War hingegen der Hg-Dampf nicht gesättigt, so zeigte sich bei abnehmendem Totaldrucke ein geringes Anwachsen von ϱ. Beides lässt die Theorie voraussehen, und die Zahlenwerte von ϱ stimmen auch gut mit den nach dem Massenwirkungsgesetze berechneten überein. Entsprechend lauten die Resultate für die Einwirkung von H_2S auf Hg. *K. Drucker.*

---

146. Über die Ausdehnung des geschmolzenen Quarzes von L. Holborn und F. Henning (Ann. d. Phys. (4) **10**, 446—448. 1903). Die Ausdehnung verläuft nahezu linear zwischen 0 und 1000°, der Koeffizient beträgt pro Grad 0·00000054. *K. Drucker.*

---

147. Über die Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur von L. Holborn und E. Grüneisen (Ann. d. Phys. (4) **6**, 136—145. 1901). Verff. stellen ihre Beobachtungen an Porzellan durch quadratische Gleichungen für das Gebiet zwischen 0 und 625° dar, was bei höheren Temperaturen nicht genügt, da bei 700—800° das Porzellan eine Zustandsänderung zu erleiden scheint. Die an Jenaer Borosilikatglas 59III bis zu 500° gemessenen Ausdehnungen lassen sich gleichfalls als quadratische Funktion darstellen. *K. Drucker.*

---

148. Das Brechungsvermögen von Lösungen in Schwefelkohlenstoff von Carl Forch (Ann. d. Phys. (4) **8**, 675—685. 1902). Die untersuchten Stoffe sind Naphthalin, Schwefel, Paraffinöl, Ricinusöl, Äthyläther, Chloroform.

K. Drucker.

---

149. Eine neue Bestimmung von Kapillaritätskonstanten mit Adhäsionsplatten von W. Gallenkamp (Ann. d. Phys. (4) **9**, 475—494. 1902). An Stelle des Gewichts, durch welches die Adhäsionsplatte von der Flüssigkeitsoberfläche abgerissen wird, bestimmte Verf. dasjenige, welches die Platte so hoch hebt, dass sie den Mantel der gehobenen Flüssigkeitsschicht unter 90° schneidet. In diesem Falle muss die Schnittlinie, als unendlich schmaler Spiegel wirkend, horizontal

auffallendes Licht horizontal reflektieren, und diese Erscheinung kann als Index dienen. Die hiernach an Wasser, Alkohol, Olivenöl und wässerigen Lösungen von H_2SO_4, KOH, $NaOH$, $CaCl_2$ gemachten Beobachtungen ergeben Resultate, welche zu den nach anderen Methoden auf Grund der Annahme eines Randwinkels von 0° gefundenen stimmen. Verf. schliesst also hieraus, dass die Quinckesche Ansicht in betreff des Randwinkels unzutreffend ist.

Bezüglich eines Nebenpunktes hat Ref. eine Anmerkung zu machen. Verf. schreibt über das untersuchte Leitungswasser: „Wenn dieses die Temperatur des Zimmers angenommen, und damit alle bei der kühlern Temperatur absorbierten Gase entwichen waren — — —". Diese Annahme ist unzulässig.

K. Drucker.

---

150. Schichtbildung in Lösungen. Pseudomolekülverbindungen von Alf. Sinding-Larsen (Ann. d. Phys. (4) 9, 1186—1197. 1902). Verf. beschreibt folgendes Phänomen. In einem Vertikalzylinder befindet sich eine Lösung von Kochsalz von nach oben abnehmender Konzentration. Wird dieser kalt in warmes oder warm in kaltes Wasser getaucht, so bilden sich in der Lösung Ströme aus, die zur Bildung deutlich abgegrenzter Horizontalschichten führen. Verf. weist nach, dass diese verschwinden, sobald die Lösung homogen temperiert ist, bei Erhaltung des Temperaturgefälles konnten sie stundenlang unverändert erhalten werden. Sie erscheinen bei Wiederholung des Experiments am gleichen Ort und in gleicher Zahl und zeigen jede in sich ziemlich schnelle Zirkulation in gleicher Richtung, so dass an den beiden Seiten der Grenzflächen einander entgegengesetzte Ströme verlaufen.

Verf. kommt hiernach zu der Annahme, dass eine Lösung mit vertikalem Konzentrationsgefälle aus Horizontalschichten verschiedener „molekularer Struktur" bestehe, über deren Charakter Bestimmtes aus der Abhandlung nicht zu entnehmen ist. (Eine Theorie der Erscheinung dürfte wesentlich drei Faktoren zu berücksichtigen haben: Wärmeausdehnungskoeffizienten, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität, alle drei als Funktionen der Konzentration. Leider erweist sich bei näherer Überlegung der Ansatz als sehr kompliziert, andernfalls würde sich hier ein neues Prinzip zur Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten darbieten, das gerade aus einer besonders schwer vermeidbaren, bei andern Methoden sehr lästigen Störungserscheinung Nutzen zöge. Ref.) *K. Drucker.*

---

151. Die Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber von Dr. Gottlieb Kučera (Habilitationsschrift, Darmstadt. 1903). Das der Untersuchung zugrunde gelegte Verfahren bestand in der Wägung einer bestimmten Anzahl Quecksilbertropfen, die aus einer Vertikalkapillare unter bekanntem Druck und unter dem Einfluss bestimmter Polarisationen ausflossen. Nach ausführlicher Mitteilung der experimentellen Einzelheiten und der zu beachtenden Vorsichtsmassregeln werden die bei Anwendung verschiedener Elektrolyte gefundenen Resultate mitgeteilt, von denen Folgendes wiedergegeben sei.

Vor allem ist es nötig, dass die Lösung des Elektrolyten mit Merkurosalz gesättigt sei, sonst sind regelmässige Zahlen nicht zu erhalten. H_2SO_4 und HCl zeigen regelmässige Abhängigkeit des Tropfengewichts von der Polarisation, saures

Merkuronitrat liess sich selbst bei einer elektromotorischen Kraft von zwei Volt nicht so polarisieren, dass das Tropfengewicht eine Änderung gezeigt hätte.

Die mit der Methode aufgenommenen Elektrokapillarkurven stimmen überein mit den auf andere Weise gefundenen, insbesondere denjenigen, welche Paschen festgestellt hat.

Bezeichnet α_{12} die von keiner elektrischen Einwirkung modifizierte Oberflächenspannung zwischen *Hg* und Lösung, α_1 die der Lösung, α_2 die des Quecksilbers (gegen Luft? Ref.), und setzt man nach Neumann die Gleichung an:

$$\alpha_{12} = \alpha_1 + \alpha_2 - 2A_{12},$$

in der A_{11} eine von beiden Stoffen abhängende Grösse, das „Mass der Molekularanziehung bedeutet, so ergibt sich, dass A_{12} bei Lösungen von HCl, KOH, $NaOH$, KCl, $NaCl$, KJ, KCN grössere Werte hat als bei Wasser, und zwar wächst es „mit zunehmender Dichte der Lösung zuerst schneller, dann langsamer". H_2SO_4 macht eine Ausnahme, die Beziehung zwischen A_{12} und der Dichte (Verf. gibt die Konzentrationen nicht direkt, sondern drückt sie durch spezifische Gewichte aus), zeigt ein Maximum und ein Minimum. „Die Ursachen dieses anomalen Verhaltens sind vielleicht in Veränderungen der Molekularstruktur zu suchen."

Die Kapazität der polarisierten Elektrode variiert je nach dem Elektrolyten und auch nach dessen Konzentration.

Im letzten Abschnitte wird gezeigt, dass Na_2SO_4 und K_2SO_4 sich nicht wie die andern Elektrolyte verhalten, und es scheint aus dem Befunde hervorzugehen, dass in ihren neutralen Lösungen durch *Hg* Hydroxylionen gebildet werden, jedoch in so geringen Mengen, dass sie durch Phenolphthaleïn nicht nachweisbar sind. Vom chemischen Standpunkte aus hat dies nichts Verwunderliches, ob indessen eine solche Reaktion zur Erklärung der vom Verf. bemerkten Anomalien ausreichen würde, muss, wie Verf. selbst angibt, vorläufig dahingestellt bleiben.

K. Drucker.

---

152. **Der Temperaturkoeffizient des Magnetismus einiger Salzlösungen der Eisengruppe mit besonderer Berücksichtigung des Eisenchlorids** von Hugo Mosler (Diss., Leipzig 1901). Verf. beschreibt zunächst ausführlich seine Versuchsmethode, welche sich auf das Verfahren von Wiedemann gründet, und teilt dann die an Lösungen von $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $NiSO_4$ ermittelten Werte der Temperaturkoeffizienten mit. Da diese nicht alle wiedergegeben werden können, so sei nur bemerkt, dass die Lösungen von $FeCl_3$ bei einer Konzentration von ca. 33% ein Maximum zeigen, das sich scharf aus der Kurve heraushebt. (Die Konzentration ist zu verstehen als „Volumen-Gewichtsprozente auf wasserfreies Salz bezogen".) Weiterhin werden elektrische Leitfähigkeiten von Ferrichloridlösungen zwischen 0 und 60°, sowie Gefrierdepressionen bis zum Gehalte von 43·3% (Gefrierpunkt —47·8°) bestimmt, jedoch keinerlei Beziehung zu dem erwähnten Maximum gefunden. *K. Drucker.*

---

153. **Zur Kenntnis des Überganges der unterchlorigsauren Salze in chlorsaure Salze** von F. Foerster (Journ. f. prakt. Chem. (2) **63**, 141—166. 1901). Wenn, wie Verf. bereits früher angenommen hat, die Einwirkung von Hypochlorition auf unterchlorige Säure sich nach der Gleichung:

$$ClO' + 2HOCl \rightleftarrows ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl'$$

vollzieht, so muss der Vorgang durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung darstellbar sein, sofern er nicht so weit fortschreitet, dass infolge der Konzentrationsveränderung des ClO'-Ions der Dissoziationsgrad von $HOCl$ merkliche Veränderung erleidet. Diesen Schluss fand Verf. durch Versuche bestätigt. Er weist sodann nach, dass Zusätze von $NaCl$, $NaClO_3$ und $NaNO_3$ (in Konzentrationen von 1 bis zu 6 Molen pro Liter aufwärts) den Prozess erheblich beschleunigen. Am stärksten wirkt $NaCl$, und der Verf. schreibt daher diesem Salze „einen ganz besonderen Einfluss auf die unterchlorige Säure" zu. (Es handelt sich hier vielleicht, wenigstens zum Teil, um komplizierte Veränderungen der Dissoziationsverhältnisse, denn in Anbetracht der hohen Konzentration des Salzes, 4 Mole pro Liter, darf eine Einwirkung des $NaCl$ auf die ein Produkt des Vorganges bildenden Cl'-Ionen als durchaus möglich erscheinen. Z. B. kann durch starke Vermehrung des Cl'-Ions ein kleiner Rückgang des Dissoziationsgrades der entstehenden HCl bewirkt werden, und die dadurch bedingte Konzentrationsänderung des Hypochloritions wird auf Beschleunigung des Vorganges hinwirken. Ref.)

Die durch Sonnenlicht verursachte Geschwindigkeitserhöhung erreicht, wie Verf. ebenfalls feststellt, nur geringe Beträge. *K. Drucker.*

---

154. Der Potentialunterschied, welcher sich an der Grenzfläche von zwei verschiedenen, nicht mischbaren Lösungsmitteln ausbildet, zwischen denen sich derselbe gelöste Elektrolyt verteilt hat von J. J. van Laar (Versl. Ak., Amst. 1903, 485). Die Notwendigkeit Annahme einer Potendialdifferenz dieser Art ist bereits von Nernst bewiesen worden. Verf. leitet diesen Satz in etwas anderer Gestalt ab und findet die Potentialdifferenz Δ als:

$$1. \quad \Delta = \frac{1}{2\varepsilon}\left\{(\mu_{Cl_2}' - \mu_{Cl_1}') - (\mu_{K_2}' - \mu_{K_1}')\right\},$$

wo u' die thermodynamischen Potentiale der Ionen des als Beispiel gewählten KCl in beiden Medien bedeuten und, wenn c die Ionenkonzentration darstellt:

$$2. \quad \Delta\varepsilon = (\mu_{Cl_2} - \mu_{Cl_1}) = -(\mu_{K_2} - \mu_{K_1}),$$

$$3. \quad \mu = \mu' + RT ln c.$$

In verdünnten Lösungen ist also Δ von der Konzentration unabhängig.

Es ergibt sich ferner für die beiden Teilungskoeffizienten K der Ionen:

$$4. \quad \Delta = \frac{RT}{2\varepsilon} \cdot \ln \frac{K_{Cl}}{K_K}.$$

Um die allgemeinen Formeln, insbesondere 1., spezialisieren und zur Berechnung der Abhängigkeit der Potentialdifferenz Δ von der Ionenkonzentration verwenden zu können, bedarf man einer Annahme über die Zustandsgleichung der Lösung. Verf. wählt hierzu die van der Waalssche. —

(In der englischen Ausgabe weist Verf. darauf hin, dass ein wesentlicher Teil seiner Deduktionen bereits von Luther (Diese Zeitschr. **19**, 537. 1896) gegeben worden ist.) *K. Drucker.*

---

155. Studien über die Aufnahme der Anilinfarben durch die lebende Zelle von E. Overton (Jahrb. f. wissensch. Botanik **34**, 669—701. 1900). Verf. nimmt seine früher geäusserte Ansicht, dass die Salze der basischen Anilinfarben

in wässeriger Lösung hydrolysiert seien, und in die Zelle die Farbbase übergehe, als unhaltbar zurück. Dagegen gelingt es ihm, nachzuweisen, dass diesen Salzen, die eine Zellfärbung bewirken, eine grosse Löslichkeit in Cholesterin und Lecithin zukommt, während die Sulfosäurefarbstoffe sich in diesen Substanzen im allgemeinen nicht lösen und auch die Zelle nicht färben. Durch diesen Befund gewinnt die Annahme des Verf., dass die Zellhäute mit Cholesterin und Lecithin imprägniert sind und diesem Umstande die osmotischen Eigenschaften verdanken, sehr an Wahrscheinlichkeit. *K. Drucker.*

---

156. Zahlenstudien über die Gleichung der Flüssigkeiten. Zweite Mitteilung von Ph. A. Guye und L. Friderich (Arch. sc. phys. et nat. (4) **13**, 559—568. 1902). Die Verff. teilen im Anschlusse an eine frühere Abhandlung weitere Berechnungen der Konstanten a und b der van der Waalsschen Formel mit. Sie finden (Bezeichnungen vgl. diese Zeitschr. **37**, 380)

	Stoffe	M	K_c	$a \,.\, 10^{-6}$	b
84.	Diisopropyl	86·13	16·26	311·2 Mole	1·937 Mole
85.	Oktan	114·2	23·09	286·6	2·075
86.	Diisobutyl	114·2	22·40	268·1	2·011
87.	Durol	134·1	23·62	252·2	1·808
88.	Diphenylmethan	168·1	27.30	135·3	1·333
89.	Naphthalin	128·1	18·89	242·5	1·513
90.	Diphenyl	154·1	24·17	222·4	1·609
91.	*m*-Kresol	108·1	15·67	268·8	1·487
92.	Anisol	108·1	15·55	242·6	1·476
93.	Phenetol	122·1	19·14	236·1	1·609
94.	Anilin	93·06	13·36	319·7	1·583
95.	Anilin	93·06	13·34	319·2	1·581
96.	Dimethylanilin	121·1	19·09	254·3	1·618
97.	Dimethylanilin	121·1	19·32	257·6	1·637
98.	Dimethyltoluidin	135·1	21·68	225·4	1·647
99.	Azetonitril	41·02	11·39	104·5	2·847
100.	Propionitril	55·04	13·53	711·0	2·522
101.	Butyronitril	69·06	15·56	539·8	2·312
102.	Capronitril	97·09	19·34	362·7	2·044
103.	Benzonitril	103·0	16·81	315·0	1·675
104.	Kohlenoxysulfid	60·06	5·81	173·0	0·970
105.	Argon	40	2·94	81·3	0·755
106.	Krypton	82	3·88	34·3	0·485
107.	Xenon	128	5·03	25·1	0·403

Weiterhin werden einfache Formeln abgeleitet, nach denen sich a und b in beiden Phasen berechnen lassen. Für das Gas kann man die van der Waalssche Gleichung kombiniert mit der empirischen Formel von Young:

$$p = \beta T - \alpha$$

benutzen. Für die Flüssigkeitsphase werden drei Methoden angegeben. Man kann die van der Waalssche Gleichung nach T differenzieren, dann wird:

$$a = Rv\left(2T + \frac{v}{\left(\frac{dv}{dT}\right)}\right) - pv(3v - 2b)$$

unter Vernachlässigung der Temperaturvariabilität von p, a und b. Der zweite Term ist sehr klein, man kann ihn ganz weglassen oder doch genügend berück-

sichtigen, wenn man zunächst Näherungswerte aus dem ersten berechnet. $\frac{dv}{dT}$ wird der Dilatationskurve entnommen. Anderseits darf bei genügender Entfernung vom kritischen Punkte und bei kleinem p, z. B. wenn der Stoff nur unter seinem Dampfdrucke steht, p neben $\frac{a}{v^2}$ vernachlässigt werden, und dann ergeben zwei verschiedenen T entsprechende v-Werte alles. Zahlenrechnungen dieser Art werden am Isopentan vorgenommen. *K. Drucker.*

---

157. Zahlenstudien über die Gleichung der Flüssigkeiten von Ed. Mallet und L. Friderich (Arch. sc. phys. et nat. (4) **14**, 50—58. 1902). Avenarius hat zur Berechnung des Volumens v einer Flüssigkeit die Gleichung:

$$v = c - d \,.\, \log(t_c - t)$$

aufgestellt, in welcher t die jeweilige, t_c die kritische Temperatur, c und d Konstante vorstellen. Die Verff. benutzen die Gleichung zu Zahlenrechnungen unter Anbringung einer kleinen Änderung, indem für t_c die einige Grade höher liegende Temperatur A substituiert wird. Hiernach ergeben sich für das Volumen von 1 g bei 0°, sowie für c, d und t folgende Werte;

Stoffe	V_0	c	d	A
Essigsäure	0·9968	2·6168	0·6934	216·8
Propionsäure	1·0548	2·8590	0·7583	239·5
Buttersäure	1·0768	3·0551	0·8120	273·1
Methylazetat	1·0424	2·7559	0·7226	235·1
Äthylazetat	1·0818	3·0032	0·7984	255·0
Propylazetat	1·0987	3·1175	0·8246	280·7
Methylpropionat	1·0653	2·9857	0·7931	263·8
Äthylpropionat	1·0938	3·1536	0·8425	278·5
Methylbutyrat	1·0869	3·0927	0·8164	286·4
Methylisobutyrat	1·0973	3·0807	0·8142	272·9
Isopentan	1·5644	3·8838	1·0176	190·2
Pentan	1·5495	4·1848	1·1313	213·6
Hexan	1·4772	3·9264	1·0300	238·7
Heptan	1·4276	3·8692	1·0118	270·0
Oktan	1·3918	3·9630	1·0376	300·6
Diisopropyl	1·4717	3·8488	1·0050	231·9
Diisobutyl	1·4080	3·9050	1·0194	281·5
Hexamethylen	1·2551	3·4812	0·9050	285·85
Benzol	1·1110	3·2961	0·8787	306·7
Fluorbenzol	0·9555	2·7227	0·7148	296·7
Chlorbenzol	0·8866	2·7637	0·7257	386·0
Brombenzol	0·6571	1·9825	0·5083	405·0
Jodbenzol	0·5375	1·9641	0·5243	526·1
Tetrachlorkohlenstoff	0·6125	1·8153	0·4850	302·9
Zinnchlorid	0·4388	1·4421	0·3955	354·7

Berechnet man aus diesen Zahlen für beliebige von 0° verschiedene Temperaturen die Werte des Differentialquotienten $\frac{dv}{dt}$ (wobei zu beachten, dass log den dekadischen Logarithmus bedeutet), so zeigt sich vorzügliche Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen. Die Formel von Avenarius erweist sich somit als sehr brauchbar. *K. Drucker.*

---

158. Ternäre Systeme I von van der Waals (Versl. Ak. Wet. te Amsterdam, 1902, 544—560). Verf. behandelt ternäre Gleichgewichte mit Hilfe der Gibbsschen Funktion ζ. *K. Drucker.*

---

159. Über die Absorption des Lichtes in festen Körpern von Joh. Koenigsberger (Habilitationsschrift, Freiburg i./B. 1900). Verf. beschreibt zunächst neue Photometereinrichtungen und teilt dann an einigen Mineralien ausgeführte Absorptionsmessungen mit, sowie Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Absorption, aus denen er die folgende Regel ableitet.

„In festen selektiv absorbierenden Körpern bewirkt steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionskurven nach grössern Wellenlängen und in vielen Fällen eine geringe Ausdehnung des Absorptionsgebietes; die Grösse der maximalen Absorption ändert sich anscheinend nicht".

Den Schluss bilden mathematische Betrachtungen über die Differentialgleichung der Lichtbewegung. *K. Drucker.*

---

160. Studien zur Lehre von der Viskosität (innern Reibung) des lebenden menschlichen Blutes von Dr. Carl Hirsch und Dr. Carl Beck (Sep. aus Archiv für klinische Medizin. Anscheinend 1901). Verff. gelangen zu folgenden Ergebnissen:

Zwischen dem spezifischen Gewichte und der Viskosität des lebenden menschlichen Blutes besteht rohe Proportionalität. Die Viskosität des Blutes wird von den korpuskulären Elementen und von der Viskosität des Serums beeinflusst. Im Mittel ergibt sich $\eta = 5 \cdot 1$ bei 38° (bezogen auf Wasser von 38°) bei dem spez. Gewichte 1·05. *K. Drucker.*

---

161. Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, Wärmekapazität und Thermokraft einiger Metalle von W. Jaeger und H. Diesselhorst (Berl. Akad. Ber. 27. Juli 1899). Untersucht wurden *Al, Cu, Ag, Au, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn, Pt, Pd Fe, Bi,* Stahl, Rotguss, Konstantan. *K. Drucker.*

---

162. Über die Thermoelektrizität einiger Metalle von L. Holborn und A. Day (Berl. Akad. Ber. 20. Juli 1899). An besonders reinem Material wurden die Koeffizienten der Gleichung $e = -a + bt + ct^2$, welche die beobachteten Thermokräfte zwischen 300 und 1000° darzustellen vermögen, ermittelt. Untersucht wurden die Kombinationen *Au — Pt, Ag — Pt, Rh — Pt, Ir — Pt,* 90% *Pt* 10% *Pd — Pt,* 10% *Pt* 90% *Pd — Pt, Pt — Pd,* 90% *Pt* 10% *Ru — Pt.* Die Kombinationen welche *Pd* enthalten, erfordern zwei Gleichungen, deren eine unter 400°, die andere über 600° zutrifft, im Zwischengebiete versagen beide. *K. Drucker.*

Bücherschau.

Physikalisch-chemisches Centralblatt. Vollständiges internationales Referatenorgan für die physikalische Chemie und die angrenzenden Gebiete der Chemie und Physik. In Verbindung mit zahlreichen Fachgenossen herausgegeben von M. Rudolphi. Berlin, Gebrüder Bornträger. Jährlich 24 Hefte. Preis M. 30.—.

Der vorliegende Versuch regt in mehrfacher Beziehung zu Betrachtungen an. Einmal ist er ein Zeugnis für das unerhört schnelle Wachstum der allgemeinen und physikalischen Chemie, die nach sozusagen sechzehnjährigem Bestehen nicht nur (mit Einschluss der Elektrochemie) mehr als ein halbes Dutzend eigene Zeitschriften füllt, sondern nunmehr auch ein eigenes Sammel- und Referatenorgan ausgebildet hat. Anderseits erweckt er nicht nur bei dem Institutsdirektor, der mit seinem Bibliotheketat von jeher Schwierigkeiten gehabt hat, sondern noch mehr bei dem Privatmann, der diese Schwierigkeiten oft noch viel schmerzhafter empfindet, einen Schrecken über die neue Belastung und ruft die Frage hervor: War das nötig?

Der Berichterstatter ist einigermassen Partei und bittet daher, seine Bemerkungen mit angemessener Vorsicht aufzunehmen. Nach seiner Meinung war es nicht nötig. Die neue Zeitschrift entstand aus dem naheliegenden Wunsche, das Referatenwesen zu organisieren, so dass die ungeheuere Vervielfältigung dieser Arbeit — es wird jede in einer einigermassen verbreiteten Zeitschrift erscheinende Abhandlung schlecht gerechnet mindestens ein Dutzend mal von verschiedenen Referenten bearbeitet — abgestellt wird. Von den verschiedenen vorgeschlagenen Plänen wollte sich aber keiner als recht ausführbar erweisen, und so ist einigermassen das Gegenteil von dem zustande gekommen, was beabsichtigt worden war: statt die Arbeit einzuschränken, hat man sie noch um eine Reihe vermehrt. Das angestrebte Ergebnis würde nunmehr also erst eintreten, nachdem das neue Organ alle vorhandenen Referiereinrichtungen verdrängt haben wird. Ob man einen solchen Erfolg in absehbarer Zeit wird erwarten können, muss als recht zweifelhaft bezeichnet werden.

Im übrigen soll betont werden, dass das neue Unternehmen offenbar zweckmässig und umsichtig angelegt ist. Wenn es auch vielleicht den erwünschten Erfolg nicht haben wird, so wird es doch schätzbare Erfahrungen für das allgemeine Problem beibringen. *W. O.*

Die Photographie mit Chlorsilbergelatine von J. M. Eder. Mit 20 Abbildungen. Fünfte vermehrte und verbesserte Auflage. (Ausführl. Handb. d. Photogr. 2. Aufl. 11. Heft.) Halle a./S., W. Knapp 1903. Preis M. 5.—.

Dieses Heft bildet den Abschluss des dritten Bandes des wohlbekannten grundlegenden Werkes. Es behandelt ausser dem im Titel angegebenen Gegenstande noch allgemein die Fehler in den Emulsionsverfahren und die Wiedergewinnung der Edelmetalle aus den Rückständen. Ein Nachtrag bringt die während der Veröffentlichung des Bandes erschienenen neuern Arbeiten, und ein sehr ausführliches Autoren- und Sachregister schliesst das Heft.

Über den Wert dieses wichtigen Werkes braucht hier nichts gesagt zu werden. Erstaunlich ist, dass der Verfasser bei der durch ein Menschenalter fortgeführten Arbeit der Registrierung und Beurteilung alles Neuerschienenen die Geduld nicht verloren, und an Gewissenhaftigkeit eher zugenommen als nachgelassen hat. *W. O.*

Prüfung und Berechnung ausgeführter Ammoniak-Kompressions-Kältemaschinen an der Hand des Indikatordiagramms von G. Döderlein. 113 S. München und Berlin, R. Oldenbourg 1903. Preis M. 4.—.

Der Inhalt des vorliegenden Büchleins ist durch den Titel gekennzeichnet; es handelt sich um eine Untersuchung wirklich arbeitender Maschinen, welche, mit den theoretischen Ergebnissen verglichen, die Punkte angibt, an denen Verbesserungen möglich, bezw. wünschenswert sind. Der Berichterstatter muss sich aus Mangel an Fachkenntnissen auf diese Angabe beschränken und sich mit dem Hinweise begnügen, dass eine derartige Arbeit vorhanden ist. *W. O.*

Die Ozotypie. Ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentkopien ohne Übertragung von A. Freiherrn von Hübl (Encykl. d. Photogr. Nr. 47). 44 S. Halle a./S., W. Knapp 1903. Preis M. 2.—.

Das fragliche, von Marion und Manly erfundene, bezw. verbesserte Verfahren besteht darin, dass man ein Papier nur mit Chromaten lichtempfindlich macht, nach dem Belichten auswäscht und das entstandene Chrombild auf eine mit Säure und Reduktionsmitteln behandeltes Pigmentpapier aufquetscht. Hierbei dringt das Chromsalz in das Pigmentpapier ein und macht den Leimüberzug desselben an den entsprechenden Stellen unlöslich, worauf man das entstandene Pigmentbild wie gewöhnlich entwickeln kann. Der Vorteil gegen die frühern Verfahren liegt darin, dass man ohne Übertragung seitenrichtige Positive erhält. Das Büchlein enthält eine sachgemässe, auf eigener Erfahrung beruhende Schilderung des Verfahrens und wird allen denen, die es anwenden wollen, ein sicherer Führer sein. *W. O.*

Die photographischen Processe. Dargestellt für Amateure und Touristen von G. Pizzighelli. Dritte verbesserte Auflage von C. Mischewski. (Handb. d. Photogr. II.) XII + 539 S. Halle a./S., W. Knapp 1903. Preis M. 8.—.

Diese neue Ausgabe vom Band II. des wohlbekannten „Pizzighelli" ist durch den Herausgeber auf den gegenwärtigen Stand der photographischen Technik und Wissenschaft gebracht worden und kann den Jüngern der photographischen Kunst empfohlen werden, die es mit der Sache, sei es zu wissenschaftlichen oder künstlerischen Zwecken, einigermassen ernst nehmen wollen. *W. O.*

Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die Serumtherapie von S. Arrhenius. Vortrag, gehalten im Kaiserlichen Gesundheitsamte in Berlin am 22. Dezember 1903. Berlin, J. Springer 1904. 16 S. Preis M. —.50

Es handelt sich um eine neue glänzende Eroberung, welche die physikalische Chemie unter der Führung eines ihrer ersten Generäle in dem hochwichtigen Gebiete der modernen Therapie macht. Die ersten Arbeiten in dieser Richtung sind den Lesern der Zeitschr. bereits durch den eigenen Bericht des Entdeckers bekannt (**44**, 7). Der vorliegende zusammenfassende Vortrag bringt neben Neuem eine ungemein durchsichtige Darstellung des ganzen Gedankenganges dieser fundamentalen Arbeiten und wird namentlich dem Hochschullehrer willkommen sein, der die Angelegenheit in der allgemeinen Vorlesung sachgemäss berücksichtigen will. *W. O.*

Preisaufgabe.

Prof. Dr. J. H. van't Hoff hat das ihm zukommende Redaktionshonorar für den Bd. 46 (Jubelband für W. Ostwald) der Zeitschrift für physikalische Chemie zur Stellung einer Preisaufgabe bestimmt. Die Unterzeichneten sind übereingekommen, folgende Aufgabe zu stellen.

Es soll die Literatur über **Katalytische Erscheinungen** in möglichster Vollständigkeit gesammelt und systematisch geordnet werden.

Die zur Bewerbung bestimmten Arbeiten sind bis zum 30. Juni 1905 bei der Redaktion der Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig, Linnéstr. 2, in der üblichen Form (mit Kennwort und dem Namen des Verfassers in verschlossenem Umschlag) unter der Aufschrift „Zur Preisbewerbung" einzureichen. Der Preis beträgt

1200 Mk.

und wird je nach Befund ganz oder geteilt vergeben werden. Über die Veröffentlichung der prämiierten Arbeit oder Arbeiten werden Verhandlungen mit dem Autor vorbehalten. Das Amt der Preisrichter wird durch die Unterzeichneten ausgeübt.

Prof. Dr. J. H. van't Hoff.
Prof. Dr. S. Arrhenius.
Prof. Dr. W. Ostwald.

Die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus.

Von

C. J. Thatcher.

(Mit 15 Figuren im Text.)

I.

a. Einleitung. Oxydationsreihen der Schwefelsäuren.

Der Schwefel bietet uns ein Beispiel eines Stoffes mit vielen bekannten und isolierten Oxydationsstufen, da er mit Sauerstoff in wässeriger Lösung eine sehr vollkommene, vierzehn Anionen umfassende, Oxydationsreihe bildet. Die Untersuchung der letztern ist von allgemeinem Interesse und könnte dazu beitragen, mehr Licht auf andere Oxydationsreihen zu werfen, welche vielleicht nur deshalb unvollständiger sind, weil die fehlenden Zwischenverbindungen geringere Beständigkeit besitzen.

Diese besondere Eignung der Schwefelverbindungen zum Studium eines Oxydationsprozesses und die Ausdehnung des Gebietes, welche sie der Forschung darbieten, wird weiter aus der folgenden Zusammenstellung der bekannten Oxydationsstufen ersichtlich. Die Schwefelsäuren sind darin in einer Oxydationsreihe rein formeller Natur angeordnet, in welcher der Oxydationsgrad durch das Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel in jedem Säureanhydrid dargestellt wird. Zum Zwecke der Vergleichbarkeit ist nach Abzug des in allen Säuren enthaltenen Wassers der Schwefelgehalt des übrig bleibenden Säureanhydrids gleich 60 gesetzt worden. Der Sauerstoffgehalt gibt daher direkt den Oxydationsgrad an.

Oxydationsreihe der Schwefelsäuren.

Säure	Formel	Anhydrid
Schwefelwasserstoff	H_2S	$S_{60}O_{-60}$
Schwefel	S	$S_{60}O_0$
Hexathionsäure	$H_2S_6O_6$	$S_{60}O_{50}$

Säure	Formel	Anhydrid
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$	$S_{60}\,O_{60}$
Thioschwefelsäure	$H_2S_2O_3$	
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$	$S_{60}\,O_{75}$
(Trithiosäure	$H_2S_3O_6$	$S_{60}\,O_{100}$)
Hydroschweflige Säure	$H_2S_2O_4$	$S_{60}\,O_{90}$
Disulfoperschwefelsäure [1])	$H_2S_4O_8$	$S_{60}\,O_{105}$
Pyroschweflige Säure	$H_2S_2O_5$	$S_{60}\,O_{120}$
Schweflige Säure	H_2SO_3	
Dithionsäure	$H_2S_2O_6$	$S_{60}\,O_{150}$
Pyroschwefelsäure	$H_2S_2O_7$	$S_{60}\,O_{180}$
Schwefelsäure	H_2SO_4	
Perschwefelsäure	$H_2S_2O_8$	$S_{60}\,O_{210}$
Carosche Säure	H_2SO_5	$S_{60}\,O_{240}$

Die vierzehn bekannten sauerstoffhaltigen Schwefelsäuren ordnen sich also nach ihrem Oxydationsgrade in eine Reihe von Gruppen (die noch zweifelhaften Glieder Hexathionsäure und Carosche Säure allerdings ausgenommen), welche sich regelmässig wiederholende Beziehungen zwischen dem Oxydationsgrade und der chemischen Verwandtschaft der einzelnen Gruppenglieder zeigen. Eine Ausnahme muss im Falle der Trithionsäure gemacht werden, die eine gesonderte Stellung einnimmt. Im Interesse der Klarheit ist ihr Platz in der Reihe etwas verschoben worden.

Von den vier Säuren: Thioschwefelsäure, hydroschweflige Säure, schweflige Säure und Schwefelsäure besitzt jede ein Derivat, das zur Muttersäure im gleichen Verhältnisse steht, wie die Perschwefelsäure zur Schwefelsäure, dessen Anion also formell durch Verdoppelung des Anions der Muttersäure nach dem Schema:

$$2S'' + 2F = S_2''$$

entsteht, wo S'' eines der Anionen S_2O_3'', S_2O_4'', SO_3'' oder SO_4'' und S_2'' eines der Anionen S_4O_6'', S_4O_8'', S_2O_6'' oder S_2O_8'' bedeutet[2]). Von den angeführten Säuren hat (mit Ausnahme der hydroschwefligen Säure

[1]) Villiers, Compt. rend. **100**, 851. 1354. Ramsay nennt diese Säure Dithioperschwefelsäure.

[2]) Sie fallen daher unter die zweite Klasse der von Fredenhagen (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **29**, 446) als Übersäuren bezeichneten Säuren, da für die erste Klasse das Schema: $S'' + F = S'$ gilt. Hierauf wird in dem Kapitel über Potentialmessungen Bezug genommen werden. Es scheint mir, dass die Säuren der zweiten Klasse von denjenigen der ersten Klasse deutlich verschieden sind und daher eine besondere Bezeichnung verdienen. Man könnte sie vielleicht „Supersäuren" nennen.

$H_2S_2O_4$) auch jede eine Pyrosäure, welche aus der „Muttersäure“ durch Abspaltung von Wasser hervorgeht. Ihr Oxydationsgrad ist derselbe wie derjenige der Muttersäuren, und wegen ihrer Unbeständigkeit in Wasser ist zu erwarten, dass sie, überall wo sie sich in wässeriger Lösung bilden, schnell mit dem Wasser in Reaktion treten werden, unter Bildung der Muttersäuren[1]).

Die angegebene Oxydationsreihe ist, wie schon betont worden ist, rein formell, und sie besagt nicht, dass sich die Oxydationsvorgänge wirklich in dieser Reihenfolge abspielen. Auch theoretisch ist es keineswegs notwendig, dass dem höhern Gehalt an Sauerstoff auch der höhere Partialdruck des Sauerstoffs entspricht, wie aus den Überlegungen von Luther[2]) hervorgeht.

Augenscheinlich müsste sich eine stufenweise Oxydation, wenn überhaupt, am leichtesten durch Elektrolyse von Lösungen der niedrigern Oxydationsstufen mit Hilfe von unangreifbaren Elektroden und unter angemessener, sukzessiver Steigerung der E. K. ausführen lassen. Die niedrigern Oxydationsstufen des Schwefels, besonders das Sulfid und das Thiosulfat, sind bereits häufig elektrolysiert worden. Die Forscher, welche ausnahmslos fanden, dass Sulfat gebildet wurde, haben sich sowohl für als gegen eine solche stufenweise Oxydation entschieden.

Von ihren Angaben seien die folgenden als von allgemeinem Interesse hier angeführt.

Durkee[3]) elektrolysierte ziemlich konzentrierte Lösungen von Natriumsulfid und von Natriumhydrosulfid und fand, dass nach einiger Zeit an der Anode Schwefel abgeschieden wurde. Er schloss, dass die Oxydation in Stufen vor sich ging, welche Annahme er durch Analysen der Lösung in verschiedenen Stadien der Oxydation unterstützte. Er fand, dass Natrium als Natriumsulfat regelmässig zunahm; Natrium in der Verbindung Na_2S nahm ab, während $Na_2S_2O_3$, Na_2S und $NaOH$ zunächst zu-, später jedoch wieder abnahmen.

M. Scheurer-Kestner[4]), der behauptet, ähnliche Versuche bereits im Jahre 1881 angestellt zu haben, wiederholte Durkees Experimente nur mit Na_2S und konnte in keinem Stadium des Vorganges eine Schwefelabscheidung oder eine Bildung von $Na_2S_2O_3$ beobachten. Er

[1]) Die Pentathionsäure würde natürlich nicht die unstabile Thioschwefelsäure liefern, sondern ihre Zersetzungsprodukte S' und HSO_3' oder vielleicht zuerst H_4O_6'' + H_2 (nach Nabl, Wiener Monatshefte 1901, 739).

[2]) Diese Zeitschr. 34, 484 (1900) und 36, 385 (1901).

[3]) Americ. Chem. Journ. 18, 525—536 (1896).

[4]) Bull. Soc. Chim. Paris (3) 17, 99—100.

fand, dass in Lösungen, die Na_2S und $Na_2S_2O_3$ enthielten, zur vollständigen Oxydation gleiche Elektrizitätsmengen erforderlich waren, sobald der Schwefelgehalt der Lösungen gleich war. Er folgerte daraus, dass die Oxydation direkt erfolgt:

$$Na_2S + 2O_2 = Na_2SO_4$$ [1].

In einer Arbeit: „Das Natriumthiosulfat vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus betrachtet“, hat Faktor[2]) aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, Leitfähigkeit u. s. w. einige Schlüsse über die Ionisation von Natriumthiosulfatlösungen gezogen[3]). Seine Angaben über die elektrolytische Oxydation von $Na_2S_2O_3$ enthalten nichts Neues.

Foerster und Friessner[4]) prüften im Laufe einer Untersuchung über die Polarisation von Platinelektroden in Natronlauge den Einfluss der Elektrodenbedingungen, z. B. der Polarisation auf die elektrische Oxydation. Sie elektrolysierten eine 1·5-norm. Lösung von $Na_2SO_3.7H_2O$ mit frisch platinierten, daher kathodisch polarisierten, Elektroden und fanden eine Ausbeute an Na_2SO_4, die 100 % des verbrauchten Stromes entsprach. Anderseits lieferte dieselbe Elektrode nach langer, anodischer Polarisation in reiner Natronlauge 53 % Na_2SO_4 und 47 % $Na_2S_2O_6$, was ungefähr der Ausbeute entspricht, die sie bei Verwendung einer Bleisuperoxydelektrode erlangten. Die Oxydation an anodisch polarisierten Elektroden vollzog sich durchwegs bei einem höhern Oxydationspotential d. h. zwischen — 0·642 und — 0·783 Volt (gegen eine Wasserstoffnormalelektrode gemessen). Die Na_2SO_4-Bildung an einer kathodisch polarisierten Elektrode fand zwischen — 0·319 und — 0·353 Volt statt. Sie stellen die beiden Vorgänge durch die Formeln:

$$SO_3'' + 2OH' + 2F = SO_4'' + H_2O$$

---

[1]) Der Verfasser bemerkte eine Sauerstoffentwicklung an der Anode, welche er nicht in Betracht gezogen zu haben scheint. Ausserdem erfordern die beiden Vorgänge bei gleichem Schwefelgehalt Sauerstoff im Verhältnis 1 : 2:

$$2Na_2S + 4O_2 = 2Na_2SO_4$$
$$Na_2S_2O_3 + H_2O + 2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Der Stromverbrauch in beiden Fällen sollte daher in einem gleichen Verhältnisse stehen. Der Verfasser erklärt diesen Widerspruch nicht.

[2]) Pharm. Post **34**, 769 (1902).

[3]) Im Lichte der in dieser Arbeit mitzuteilenden Tatsachen und bei Beachtung der wohlbekannten Neigung von $Na_2S_2O_3$, sich bei Temperaturen zwischen 50 und 100° zu zersetzen, erscheint der grösste Teil seiner Messungen von geringem Wert. Die alkalische Reaktion stammt nicht, wie Faktor annimmt, von einer Hydrolyse, sondern von einer Oxydation durch Luftsauerstoff.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2515.

und:
$$2SO_3'' + 2F = S_2O_6''$$
dar. Den letztern, ein höheres Potential erfordernden Oxydationsvorgang betrachten sie als ein Analogon der Persulfatbildung.

P. Pierron[1]) elektrolysierte $(NH_4)_2S_2O_3$-Lösungen. Er fand, dass bei allen Stromdichten an der Kathode $(NH_4)_2S$ entstand. An der Anode wurde Schwefel, SO_4'', SO_3'', S_3O_6'' und S_4O_6'', aber nicht S_2O_6'' oder S_5O_6'' gebildet. Mit der Verstärkung des Stromes wuchs die Ausbeute an Schwefel am raschesten, diejenige an SO_4'' weniger schnell und am langsamsten diejenige an SO_3''. Die Ausbeute an S_4O_6'' verminderte sich schnell mit der Verstärkung des Stromes, was der Verfasser als einen Beweis dafür ansieht, dass der Vorgang in einer Oxydation des S_2O_3-Ions durch Sauerstoff besteht. Letzterer bildet sich bei der Entladung des SO_4-Ions. Andernfalls müsste die Ausbeute an S_4O_6'', wenn es durch Addition zweier S_2O_3-Radikale gebildet würde, mit steigender Stromdichte zunehmen, ähnlich wie im Falle von $K_2Cr_2O_6$ und $K_2S_2O_8$. Das S_3O_6-Ion entsteht durch Addition von SO_3'' und S_2O_3''.

Brochet und Ranson[2]) elektrolysierten Natriumsulfid, mit und ohne Diaphragma, mit Platinelektroden. Es ergab sich, dass je nach den Konzentrationsbedingungen an der Anode entweder Schwefel oder Oxydationsprodukte desselben entstanden, welche schliesslich zur Bildung von Schwefelsäure führten.

Fassen wir unsere Kenntnis von den Oxydationsvorgängen der Schwefelsäuren zusammen, so können wir sagen, dass von den niedrigern Stufen, speziell vom Thiosulfat, nur wenig wirklich bekannt ist, und um diese eingehender zu untersuchen, ist vorliegende Arbeit auf Anregung des Herrn Prof. Ostwald und des Herrn Dr. Luther unternommen worden.

b. Feststellung des Problems und vorläufige Angabe der Hauptresultate.

Als Ausgangspunkt für die Elektrolyse wurde das Thiosulfat und nicht das Sulfid gewählt, denn wenn die Oxydation stufenweise verläuft, so würde der erste Schritt in der Oxydation von Sulfiden im Ausfallen von Schwefel bestehen, womit die Bildung von Polysulfiden und das Eintreten von Schwierigkeiten verknüpft wäre.

Die frühern Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Elektrolyse Sulfat gebildet wird. Das hier zu lösende Problem ist daher ein doppeltes, und zwar:

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris **21**, 477—481.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 509 (1903).

1. Sind Zwischenstufen vorhanden, und wenn ja, welches sind dieselben?

2. Welches ist der Mechanismus der Elektrodenvorgänge?

Bezüglich der ersten Frage war zu erwarten, dass zwei Thiosulfationen nach dem Schema:

$$2S_2O_3'' + 2\dot{F} = S_4O_6''$$

zusammentreten würden[1]), gerade so wie es bei der Oxydation mit Jod der Fall ist, und dass das Tetrathionat weiter, vielleicht zu Trithionat, oxydierbar sein würde. Es ist bekannt, dass Tetrathionat freiwillig in Schwefel und Trithionat zerfällt. Im Gmelin-Kraut[2]) findet sich die Angabe, dass Trithionat auf elektrischem Wege zu Sulfat oxydierbar ist. Es war daher Grund zur Annahme vorhanden, dass eine Anzahl von Zwischenstufen in der Oxydation auftreten würde.

In dem vorliegenden Falle lässt sich die Luthersche Regel[3]) anwenden, welche aussagt, dass bei Stoffen, deren mittlere Oxydationsstufe bei den Versuchsbedingungen freiwillig in die beiden äussern zerfällt, die mittlere Oxydationsstufe ein stärkeres Oxydationsmittel als die höchste, dagegen ein stärkeres Reduktionsmittel als die niedrigste Oxydationsstufe ist. Hieraus folgt, dass die E. K., welche notwendig ist, um die niedrigste der drei Stufen zur höchsten zu oxydieren geringer sein wird, als diejenige, welche erforderlich ist, um die Mittelstufe zur höchsten zu oxydieren, während die geringste E. K. zur Überführung der niedrigsten in die mittlere Stufe nötig sein wird.

Wo daher, unter den Versuchsbedingungen, besonders in sauren oder alkalischen Lösungen, ein freiwilliger Zerfall einer möglichen Stufe stattfindet, ist es theoretisch in hohem Grade unwahrscheinlich, dass eine solche Stufe bei der Elektrolyse in erheblichen Mengen entstehen wird. Denn da der Übergang von der niedrigsten zur höchsten Stufe eine geringere E. K. erfordert als derjenige von der mittlern zur höchsten, wird ersterer um so leichter in der Elektrolyse stattfinden. Da also Thiosulfat in saurer Lösung in Schwefel und in HSO_3-Ion zerfällt, rechtfertigen sich die Bemühungen am Anfange dieser Arbeit, die Lösung neutral zu halten.

Der Mechanismus der Elektrodenvorgänge kann bestehen:

1. in der direkten Bildung von Isomeren oder Polymeren,

2. in indirekten Vorgängen, besonders solchen, welche die Elemente des Wassers involvieren.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^1, 893.

[2]) Handbuch der Chemie 1^1, 696.

[3]) Luther, Diese Zeitschr. 34, 393 (1901).

Unter die erste Klasse würden die Vorgänge fallen:

$$2S_2O_3'' + 2F = S_4O_6'',$$

$$2SO_3'' + 2F = S_2O_6'' \text{ usw.}$$

Dies wären Fälle von Polymerisation. Die Bildung von Isomeren kann hier nicht auftreten. Der Vorgang:

$$S'' + 2F = S$$

wäre ein Beispiel für einen solchen. Der Vorgang:

$$SO_3'' + H_2O + 2F = 2H^{\cdot} + SO_4''$$

muss zur zweiten Klasse gehören, d. h. er ist indirekt.

Es ist jedoch die Frage, ob die scheinbar direkten Vorgänge der ersten Klasse in Wirklichkeit solche sind. Augenscheinlich können sie auf eine von drei Weisen verlaufen:

1. Durch direkten Ladungsaustausch z. B.:

$$2S_2O_3'' + 2F = S_4O_6''.$$

2. Durch primäre Zersetzung des Wassers mit folgender chemischer Oxydation durch den gebildeten Sauerstoff[1]), z. B.:

$$O'' + 2F = {}^1/_2\,O_2,$$

$$2S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 = S_4O_6'' + O''.$$

In diesem wie auch im ersten Falle bleibt die Lösung neutral.

3. Durch eine Kombination der beiden ersten Arten von Vorgängen.

Es ist klar, dass die Geschwindigkeit aller möglichen Reaktionen bei der Entscheidung dieser Frage sehr stark in Betracht kommen wird. Wenn das System jederzeit im Gleichgewicht ist, d. h. wenn der Elektrodenprozess momentan verläuft, wird es unmöglich sein, irgend welche Schlüsse in bezug auf seinen Mechanismus zu ziehen. Dies ist z. B. bei dem Vorgange $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ der Fall, wie Fredenhagen[2]) gezeigt hat. Eine Sauerstoffelektrode nimmt in Ferro-Ferrilösung augenblicklich ein konstantes Potential an; die Geschwindigkeit des Vorganges:

$$2Fe^{\cdot\cdot} + {}^1/_2\,O_2 = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + O''$$

an Platinelektroden ist daher unendlich gross. Infolgedessen würde es praktisch unmöglich sein, den Mechanismus des Elektrodenvorganges:

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

zu untersuchen, d. h. festzustellen, ob er in einem Ladungsaustausch oder in einer indirekten Oxydation mittels primär gebildeten Sauerstoffgases besteht. Dies wäre nur dann möglich, wenn sich die Geschwindigkeit des Vorganges (resp. der Vorgänge) nach Wunsch beeinflussen liesse. Es muss also entweder ein beträchtlicher Unterschied in der

---

[1]) Vergl. die Anmerkg. auf S. 648.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 408 (1902).

Geschwindigkeit aller möglichen Elektrodenvorgänge bestehen, oder es muss ein solcher Unterschied verursacht werden, bevor der Mechanismus der Einzelvorgänge — und daher ihrer Gesamtheit — untersucht werden kann.

In dieser Arbeit ist eine Methode behufs Erzielung einer Trennung dieser beiden Vorgänge zur Verwendung gelangt, welche zu guten Resultaten führte. Es wird gezeigt werden, dass der wichtige Vorgang bei der Elektrolyse von Thiosulfat mit Hilfe von Platinelektroden in dem Übergange von S_2O_3'' in S_4O_6'' besteht. Dies ist scheinbar der einzige direkte Vorgang, denn S_4O_6'' ist elektrolytisch nicht weiter oxydierbar, und in „neutralen" Lösungen wird keine andere Verbindung gebildet. In sauren oder alkalischen Lösungen (sie brauchen nur sehr schwach sauer oder sehr schwach alkalisch zu sein) werden durch sekundäre chemische Zersetzung oxydierbare Verbindungen gebildet, nämlich SO_3'' in saurer und — wie später gezeigt werden wird — S_3O_6'' in alkalischer Lösung. Die Oxydation $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ ist sehr „labil", und die hierbei leicht auftretenden sekundären Reaktionen und nicht eine direkte Oxydation von S_2O_3'' lieferten das SO_4'', welches frühere Forscher gefunden haben.

Bezüglich der Frage nach dem innern Mechanismus dieses Hauptvorganges ($S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$) wurde gefunden, dass der Elektrodenvorgang in Wirklichkeit eine katalytisch beschleunigte Reaktion zwischen Sauerstoffgas[1]) und S_2O_3'' war, nach der Gleichung:

$$2\,S_2O_3'' + {}^1\!/_2\,O_2 = S_4O_6'' + O''.$$

Diese Reaktion schreitet in einer Lösung von umkristallisiertem Natriumthiosulfat in destilliertem Wasser genügend weit fort, um letzteres schwach alkalisch zu machen — was nicht allgemein bekannt sein dürfte. Der Vorgang auf der Elektrode ist — wie später gezeigt werden wird — eine Wiederentladung der O''- oder OH'-Ionen wodurch wieder O_2 gebildet wird, und der frisch gebildete, in dem Platin der Elektroden okkludierte Sauerstoff oxydiert weiteres S_2O_3'' zu S_4O_6''. Das Platin, besonders das fein verteilte Platinschwarz, wirkt hier katalytisch.

Diese Tatsachen sind bewiesen, und die vorher erwähnte Trennung der Elektrodenvorgänge ist erzielt worden durch den Zusatz eines nichtdissociierten Giftes. Wegen der wohlbekannten verzögernden Einwirkung von Giften auf katalytisch beschleunigte Sauerstoffreaktionen können

[1]) Obgleich hier und im ganzen Verlaufe der Arbeit die Ausdrücke Sauerstoffgas und Sauerstoff benutzt worden sind, so soll damit nur angedeutet werden, dass ein Oxydationsmittel, z. B. Sauerstoff, Platinoxydul oder Wasserstoffsuperoxyd an dem Vorgange beteiligt ist.

endgültige Schlüsse aus den Erscheinungen gezogen werden, welche sich beobachten lassen, wenn elektrische Oxydations- oder Reduktionsvorgänge „vergiftet" werden[1]).

Auf diese Weise ist es möglich zu entscheiden, ob die Oxydation direkt ist und in einem Ladungsaustausch besteht, oder ob Sauerstoff indirekt beteiligt ist. Bezüglich des Vorganges $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ sind folgende Erscheinungen beobachtet worden:

1. Bei der Elektrolyse von S_2O_3''-Lösungen zeigte die Anode eine Sauerstoffbeladung.

2. Dieser Sauerstoff wurde bei Gegenwart von Platinschwarz in Thiosulfatlösungen fortwährend unter Bildung von S_4O_6'' reduziert.

3. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Sauerstoff und S_2O_3'' bei Gegenwart von Platinmohr (entweder chemisch oder auf elektrischem Wege mittels der Spannungen gemessen) wird durch Spuren nichtdissoziierter Gifte, z. B. Quecksilbercyanid oder Brucin, bedeutend verlangsamt.

4. Die Polarisation der Anode bei dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ steigt bei konstantem Strom plötzlich um 0·040 Volt, wenn ein Mol Quecksilbercyanid in 40000 Litern zugesetzt wird.

5. Hier, wie in ähnlichen Fällen ist das Verhalten der Elektrode ein derartiges, als ob eine Sauerstoffanhäufung stattgefunden hätte. Denn bei konstanter Sauerstoffnachlieferungsgeschwindigkeit (infolge des konstanten Stromes, gemäss dem Faradayschen Gesetze) ist der Sauerstoffverbrauch wegen des verzögernden Einflusses des Giftes auf die katalytisch beschleunigte Reaktion zwischen Sauerstoff und Thiosulfat verlangsamt. Bei konstantem Strom geben daher vergiftete Lösungen im allgemeinen eine höhere Anodenspannung, entsprechend der Formel:

$$\pi = A + \frac{RT}{2} \ln \frac{O_2^{1/2}}{O''}.$$

6. Ähnlich stark ausgesprochene Einflüsse auf die Spannung wurden bei Zugabe von Giften zu $S_2O_3'' - S_4O_6''$-Mischungen beobachtet, und bei Zusatz von Giften in genügender Konzentration war das Poten-

[1]) In der betreffenden Reaktion ist die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$2S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 = S_4O_6'' + O''$$

nicht unendlich wie im Falle von:

$$2Fe^{\cdot\cdot} + {}^1/_2\,O_2 = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + O'',$$

und Elektroden sind daher in Thiosulfatlösungen sehr polarisierbar. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass der Einfluss von Giften auf den Vorgang $Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ — und auf ähnliche Elektrodenvorgänge — viel dazu beitragen wird, die Verhältnisse aufzuklären. Der Verfasser hat nach Zusatz von Spuren undissociierter Gifte zu Ferro-Ferrilösungen einen merklichen Unterschied in der Spannung beobachtet.

tial vollständig unabhängig von den S_2O_3''- und S_4O_6''-Konzentrationen; der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ ist daher gleich Null.

7. Die Spannung von S_2O_3''—S_4O_6''-Mischungen stieg plötzlich von einem konstanten Wert zu einem andern konstanten Wert, wenn ununterbrochen gerührt wurde, was durch die Annahme, dass eine entsprechende Sauerstoffdiffusion stattfindet, erklärt wird. Diese Abhängigkeit der Spannung von Lösungen mit konstantem S_2O_3'': S_4O_6-Verhalten vom Rühren wird durch Vergiftung beeinflusst und sogar zum Verschwinden gebracht.

Eine weitere Bestätigung für die Annahme, dass sich der Elektrodenvorgang wirklich so abspielt, wie angegeben wurde, gewährte die Anwendung von Luthers Schichtenelektrodenverfahren. Dasselbe wird in Abschnitt IX. beschrieben werden. Da dies überhaupt die erste Anwendung dieser Methode ist, und die Zeit zur Feststellung der nötigen Bedingungen zu beschränkt war, können die Resultate nur als qualitativ betrachtet werden. Sie zeigen jedoch unzweifelhaft, dass der Vorgang an der Elektrode nicht in der Entladung des S_2O_3-Ions, sondern eines Ions, dessen Konzentration sehr gering ist, besteht. Besondere Versuche zeigten, dass das O''- oder das OH''-Ion an der Elektrode entladen wird.

II.

Apparat und Methoden.

Nach reichlichen Bemühungen in den Vorversuchen wurde der in Fig. 1 abgebildete Apparat A, als den Zwecken am besten entsprechend, gewählt, und die meisten Oxydationen sind mit seiner Hilfe ausgeführt worden.

Er besteht aus zwei Glascylindern von je $3\frac{1}{2}$ cm Durchmesser und ungefähr 100 ccm Inhalt, welche durch ein eingeschliffenes, ca. 15 ccm fassendes, breites, kurzes Glasrohr b verbunden sind. Dasselbe besitzt eine Einfluss- und eine Ausflussröhre und ist an beiden Enden offen. Die Enden sind durch poröse Tonplatten $c\,c$, welche mittels Siegellack angekittet sind, verschlossen. Der Siegellack war mit Paraffin überzogen. Diese Vorrichtung ermöglichte es, die Lösung, welche die Anoden- und Kathodenräume verband, nach Belieben abzulassen und zu ersetzen. Die Tonplatten ermöglichten eine gute Leitung und verhinderten die Konvektion vollständig.

Die Anode e bestand aus einem Stück starken Platinblechs, das 4·7 cm lang und 2·4 cm breit war, also eine Elektrodenfläche von 22·56 qcm bot. Von oben gesehen, war sie in $\int$-Form gebogen und in der Mitte

in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre eingeschmolzen. Diese war mit einem Quecksilberverschluss und einer Antriebscheibe versehen und wurde durch einen Motor in Rotation versetzt, so dass die Anode gleichzeitig als Rührer diente. Eine kleine Hilfselektrode P aus Platin erlaubte die Messung der Spannung der Lösung, wenn dies gewünscht wurde. Das Elektrodenrohr und der Heber h mit eingeschliffenem Glashahn wurden durch einen passend gebohrten Kork getragen. Durch letztern waren auch zwei Glasröhren geführt, welche die Einführung von Lösungen und Gasen während der Oxydation ermöglichten. Der ganze Apparat konnte luftdicht verschlossen werden.

Da die zu lösende Frage nur die Oxydation betraf, wurde die Untersuchung auf den Anodenprozess beschränkt. Als unpolarisierbare Kathode wurde ein Kupferblech e' in Kupfernitratlösung gebraucht. Die Zusammenstellung der Apparate ist aus Fig. 1 ersichtlich.

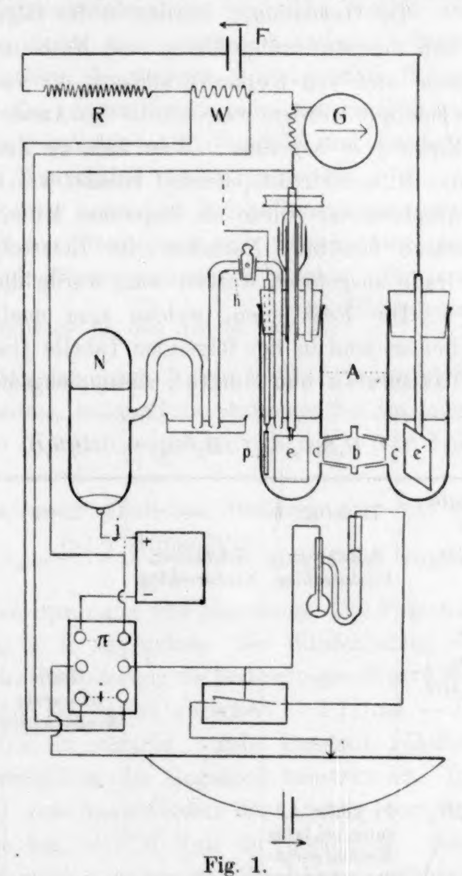


Fig. 1.

In den Stromkreis F waren eingeschaltet: 1. ein Regulierwiderstand R von zehntausend Ohm, 2. ein konstanter Widerstand W mit einem Zweig zu Strommessungen in i, 3. ein sehr empfindliches Ampèremeter G im Nebenschluss, welches Ablesungen von einem Milliampère gestattete, und 4. die Zelle mit der Platinanode und Kupferkathode.

Das Anoden- und Hilfselektrodenpotential wurde (mit einem Akkumulator) nach der Kompensationsmethode gegen eine Kalomelnormalelektrode (— 0·56 Volt) N gemessen: Ein Westonelement war ununterbrochen in den Stromkreis π, in welchem das Elektrodenpotential gemessen wurde, eingeschaltet, wodurch bequeme Brückenablesungen

ermöglicht wurden. Durch einfache Umlegung des Drahtes *j* konnte es allein zur Messung der Akkumulatorspannung verwendet werden.

Der Heber *h* und das Rohr *b*, welche den Anoden- und Kathodenraum verbanden, wurden mit verschiedenen Lösungen, meistens jedoch mit solchen von Natriumthiosulfat, gefüllt. Die Potentialmessungen wurden bei geschlossenem Hahn ausgeführt; die Leitfähigkeit war gut genug, um genaue Ablesungen zu gestatten.

Die Oxydationen wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Nachdem die gewünschte Menge von Natriumthiosulfatlösung in die Anodenseite und von Kupfernitratlösung in die Kathodenseite des Apparates eingefüllt worden war, wurde die Anode in Bewegung gesetzt, und die Elektrolyse begonnen. Von Zeit zu Zeit wurde das Oxydations- und das Hilfselektrodenpotential ebenso wie die Stromstärke bestimmt. Das Ampèremeter wurde als bequemes Mittel zur Kontrollierung der Stromstärke benutzt. Nachdem die Elektrolyse bis zu dem gewünschten Grade ausgeführt worden war, wurde die Lösung analysiert.

Die Reaktionen, welche zum qualitativen Nachweis der Säuren dienen, sind in der folgenden Tabelle (hauptsächlich nach Angaben von Takamatsu und Smith[1]) zusammengestellt.

	$H_2S_2O_3$	H_2SO_3	$H_2S_2O_4$	$H_2S_3O_6$	$H_2S_4O_6$	$H_2S_5O_6$
Verdünnte HCl	Trübung	—	—	$SO_2 + S + SO_2$	—	—
$HgNO_3$	Schwarzer Niederschlag	Schwarzer Niederschlag	—	Schwarzer Niederschlag	Gelber Niederschlag allmählich dunkler werdend.	Gelber Niederschl
$AgNO_3 + NH_4HO$	—	—	Grauschwarzer Niederschlag	—	Keine Einwirkung	Zunächs brauner Niederschl Beim Erw men schw werdend
$Hg(CN)_2$	In neutr. Lösung, bei lang. Kochen geringer schwarzer Niederschlag	—	—	—	Mit HNO_3 gelber Niederschlag, beim Erwärmen schwarz werdend, unter HCN-Entwicklung	Wie bei $H_2S_4O_6$
Besondere Reaktionen	Mit $FeCl_3$ dunkelviolette Färbung	Mit Jod in neutr. Lösung $H^{\cdot} + SO_4$	Entfärbt Indigo	—		—

Für Dithionsäure ($H_2S_2O_6$) sind keine Nachweismethoden bekannt.

[1]) Lieb. Ann. **207**, 90.

III.

Elektrolyse in neutralen Lösungen.

a. Mit blanken Platinelektroden.

Die ersten Oxydationen wurden ausnahmsweise in einem H-förmigen Gefässe ausgeführt. Zunächst war die Verbindungsröhre mit natriumthiosulfathaltiger Gelatine gefüllt, und nachdem sich dies bald als unzweckmässig erwiesen hatte, wurde später Glaswolle, welche mit der Lösung getränkt war, an Stelle der Gelatine verwendet. Beide Elektroden bestanden aus blankem Platinblech von ungefähr 22 qcm Oberfläche 2(4·7 × 2·4) qcm. Das ganze Gefäss war mit ca. 150 ccm einer $^1/_{25}$-normalen Lösung von $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ gefüllt und wurde in einem Thermostaten bei einer Temperatur von 25° erhalten.

Die Elektroden wurden keiner besondern Behandlung unterworfen. Sie waren nur einer gründlichen Reinigung mit Salpetersäure und darauf folgenden Abspülung mit Wasser unterzogen worden. Der verwendete Strom gab eine Stromdichte an der Anode von $\frac{0{\cdot}4 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$.

Der Verlauf der Oxydation ist durch Kurve I, Fig. 2 dargestellt, wo die Abszissen Stunden bedeuten, während die Ordinaten die Spannung der Anode in absolutem Masse (Normalkalomelelektrode = — 0·56 Volt) in Volt angeben.

Bei Elektrolysen, welche unter ähnlichen Bedingungen, wie die oben beschriebene, aber mit $D_A = \frac{0{\cdot}2 \pm \text{Milliampère}}{\text{qcm}}$ ausgeführt wurden, war der anfängliche Anstieg der Spannung viel langsamer. Die Potentialzeitkurve verläuft, wie in Fig. 2, II angegeben. Bei Wiederholung des Versuchs, ohne augenscheinliche Veränderung der Bedingungen (Kurve III), erstreckte sich das Stadium der Oxydation zwischen — 1·1 und — 1·2 Volt über 6—7 Stunden. Die Stromstärke wurde konstant gehalten, wie immer, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist. Das Ausfallen des Schwefels und das Sauerwerden der Lösung war bald nach Anfang der Oxydation bei — 1·16 Volt zu bemerken. Nach 23 Stunden war der Schwefel wieder gelöst, und die Lösung gelbbraun geworden. Die Spannung war mittlerweile auf über 2 Volt gestiegen. Qualitative Untersuchungen der Lösung zeigten (hier ebenso wie im Wiederholungsfalle) die Anwesenheit von wenig Thiosulfat, etwas Sulfat und von erheblichen Mengen Tetrathionat. Das Vorhandensein des letztern wurde mit Hilfe der in der Tabelle auf Seite 652 angegebenen Reaktionen bewiesen.

Die Anode zeigte **anfänglich** ein Oxydationspotential[1]) von — 1·15 Volt, welches, nachdem es innerhalb 15 Minuten allmählich auf — 1·60 Volt gestiegen war, mit geringen Schwankungen mehrere Stunden lang unverändert blieb. Bereits in einem frühen Stadium des Vorganges wurde Schwefel (an der Anode) niedergeschlagen, und die Lösung wurde sauer. Später löste sich der Schwefel auf, und die Lösung nahm eine braune Farbe an, während das Potential auf über 2·0 Volt stieg.

Wie die Analysen zeigten, war die Menge des Tetrathionations am grössten und diejenige des Sulfations am kleinsten, wenn die Lösung nahezu neutral blieb, und wenn wenig Schwefel ausgefällt wurde[2]). Diese Erscheinung war mit einer Verlängerung der Oxydationskurve zwischen den Potentialen — 1·1 und — 1·2 Volt verbunden. Wie vorherzusehen war, verminderte sich das Oxydationspotential mit der Verminderung der Stromdichte.

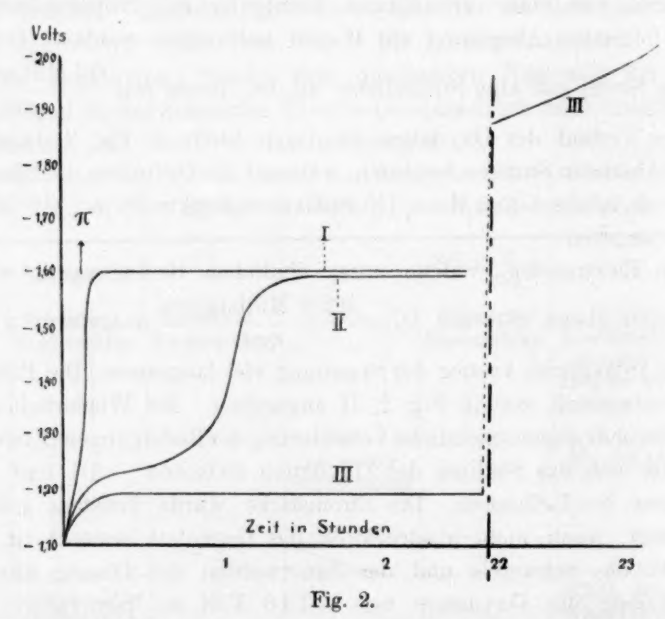


Fig. 2.

Diese qualitativen Versuche und Potentialmessungen beweisen deshalb unzweideutig, dass die Oxydation von Thiosulfation zu Sulfation

[1]) Alle Spannungen werden, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, als Spannung der Lösung angegeben werden, wenn diejenige der Elektrode gleich Null gesetzt wird.

[2]) Quantitative Messungen der Stromausbeute wurden nicht ausgeführt, da sie durch die spätern Arbeiten unnötig gemacht wurden.

durch mindestens zwei Stufen geht, von denen die erste, wahrscheinlich die Bildung von Tetrathionation, durch niedrigere Oxydationsspannung und Stromdichte begünstigt wird.

b. Elektrolyse mit platinierten Platinelektroden.

Die natürliche Annahme, dass der einfachere Vorgang bei geringerer Stromdichte stattfinden wird, scheint sich also zu bestätigen. Die spätern Oxydationen wurden daher mit platinierten Platinelektroden ausgeführt, welche, infolge der enormen Oberflächenzunahme durch die Ausscheidung von Platinmohr eine entsprechende Abnahme der Stromdichte verursachen müssen.

Der Apparat und alle Bedingungen sind von jetzt ab, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist, so wie in dem Kapitel „Apparat und Methoden" beschrieben.

Die Arbeitselektrode wurde, wenn sie durch abgeschiedenen Schwefel unbrauchbar gemacht worden war, bis zur Rotglut erhitzt und wieder platiniert, worauf der Rest des Platintetrachlorids durch kathodische Polarisation in Säuren zu Platin reduziert wurde. Schliesslich wurde die Elektrode in Wasser gekocht. Da sie nach dieser Behandlung immer eine Zeitlang der Luft ausgesetzt war, so kann sie als Sauerstoffelektrode betrachtet werden[1]).

Oxydationen von $^1/_{25}$-normalen Thiosulfatlösungen in gleicher Weise ausgeführt wie mit glatten Platinelektroden, aber mit $D_A = \frac{0.3 \text{ Milliamp,}}{\text{qcm}}$. begannen bei einem Oxydationspotential von ungefähr — 0·75 Volt, also viel früher als in den vorhergehenden Versuchen. Die Spannung stieg langsam, bis nach Verlauf von ungefähr einer Stunde, bei einem Potential von ca. — 1·1 Volt, die Lösung sauer wurde, während sich Schwefel abschied. Dann blieb die Spannung einige Stunden lang nahezu konstant. Fig. 3 zeigt die Potentialzeitkurve einer dieser Oxydationen.

Eine Analyse der Lösung (wozu 30 ccm $^1/_{25}$-norm. Natriumthiosulfat verwendet wurden) ergab folgendes Resultat.

Menge des angewendeten Schwefels (in $Na_2S_2O_3$)	= 0·0774 g
davon nicht oxydiert (mit Jod titriert)	= 0·0064 g = 82%
Schwefel in gebildetem Sulfation	= 0·0037 g
	= 7·7 ccm $^1/_{10}$-n. SO_4''
Gesamtmenge des Schwefels, nach Ausfällung des Sulfats	= 0·0724 g
Menge des angewendeten Schwefels (gefunden)	= 0·0761 g.

Die gebildete Säure entsprach 5·8 ccm einer $^1/_{10}$-norm. Wasserstoffionlösung. Schwefel war nicht abgeschieden worden.

---

[1]) Vergl. **Borneman**, Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 1 (1903).

Nachdem also über 90 % des angewendeten Thiosulfats oxydiert worden waren, fanden sich nur 5 % des Schwefels als Sulfat wieder. Der Rest schien, nach qualitativen Analysen zu urteilen, nur als Tetrathionation vorhanden zu sein.

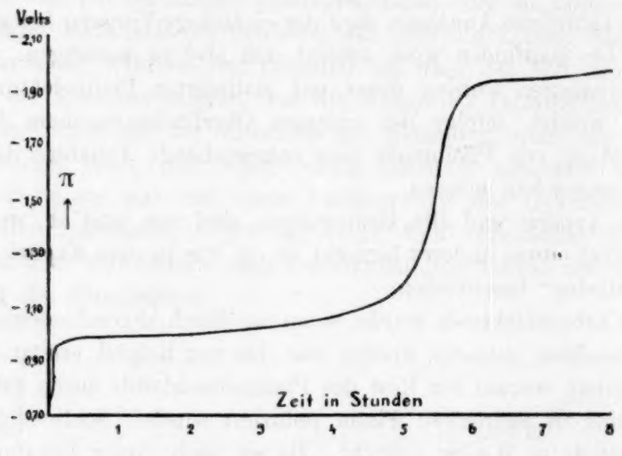


Fig. 3.

Da keine Schwefelabscheidung eingetreten war, so gewann es an Wahrscheinlichkeit, dass sich der grösste Teil der Säure gegen Ende der Oxydation gebildet hatte, wo die Lösung in bezug auf Thiosulfation bereits sehr verdünnt war. Andernfalls hätte die Reaktion:

$$S_2O_3'' + H^{\cdot} = HSO_3' + S$$

einen messbaren Betrag von Schwefel liefern müssen. Eine geringe Menge konnte auch in Form eines Komplexes in Lösung gegangen sein. Wie zu erwarten war, liess sich die Schwefelabscheidung, wenn sie überhaupt eintrat, nur dann beobachten, wenn die Lösung sauer wurde, aber nie vorher. Diese Betrachtungen liessen es nicht unmöglich erscheinen, dass das Sulfation durch eine sekundäre Reaktion zwischen Wasserstoffion und Sulfition entstand, wobei zunächst HSO_3'-Ion gebildet wurde, das dann zu Sulfation oxydiert wurde.

Es wurde deshalb angestrebt, die Oxydation in einer möglichst neutralen Lösung zu Ende zu führen. Der Zusatz von Natriumazetat führte nicht zu dem erwünschten Ziele, denn obgleich kein Schwefel abgeschieden wurde, so entstand doch etwas Sulfation.

Unter anderm wurde eine Elektrolyse einer reinen $^1/_{25}$-normalen Natriumthiosulfatlösung ausgeführt, wobei die Verbindungsröhre mit Natriumnitratlösung gefüllt war. Die Stromdichte D_A war zunächst

gleich $\frac{0.3 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}}$. Als das Oxydationspotential anfing, rasch zu steigen, wurde sie verringert, wodurch das Potential fiel. Fig. 4, Kurve I zeigt die Potential-Zeitkurve. Es ist zu beachten, dass die Oxydation bei einer Spannung von — 0·84 Volt anfing und zwischen diesem Potential und einem solchen von — 0·95 Volt zu Ende geführt wurde. Das Fallen des Potentials ist der Stromabnahme zuzuschreiben.

Die Analyse ergab:

Menge des Schwefels in dem angewendeten $Na_2S_2O_3$ = 0·0516 g
Menge des nicht oxydierten Schwefels = 0·0050 g = 10%.

Die Lösung war gegen Methylorange und gegen Phenolphthaleïn vollkommen neutral. Sulfat wurde in nicht wägbarer Menge gebildet.

Eine grobe Überschlagsrechnung ergab die Zahl
der verbrauchten Coulombs = 66·6
während nach der Gleichung $2S_2O_3'' + 2F = S_4O_6''$
die erforderliche Anzahl Coulombs = 70·5
gewesen wäre. Die verbrauchte Elektrizitätsmenge war daher mit einem Fehler von ungefähr 5% gleich derjenigen Menge, welche zur Oxydation von Thiosulfation zu Tetrathionation notwendig ist. Qualitative Analysen ergaben Tetrathionation und keine andern Schwefel-Sauerstoffsäuren.

Bei einer später unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Wiederholung dieser Oxydation wurde die Anzahl verbrauchter Coulombs durch ein Eisenvoltameter ermittelt und die maximale Abweichung dieses Wertes vom theoretischen betrug 2·4%.

Es soll hier noch die Methode angegeben werden, mittels welcher der Beweis für die alleinige Bildung von Tetrathionation geführt wurde.

Die Lösung enthielt etwas noch nicht oxydiertes Thiosulfat. Sie war überdies neutral und frei von Sulfation. Wenn ein Teil mit Jod titriert wurde, blieb sie neutral, ein Beweis für die Abwesenheit von Sulfit. Durch Kochen der titrierten Lösung mit Chlorbaryum und Säure entstand kein Niederschlag von Baryumsulfat. Es war daher kein Trithionat vorhanden. Auch Pyrosulfit oder Pyrosulfat konnte nicht vorhanden sein, da diese in Wasser nicht beständig sind. Die nicht titrierte Lösung gab mit Ammoniak und Silbernitrat keinen Niederschlag, sie enthielt also kein Pentathionat oder Hydrosulfit. Eine andere Schwefel-Sauerstoffsäure konnte daher bei der Oxydation nicht entstanden sein, mit Ausnahme von Dithionsäure, für welche eine Methode zum qualitativen Nachweise nicht bekannt ist. Sie konnte jedoch

unmöglich aus der oxydierten Thiosulfatmenge, durch die verbrauchte Elektrizitätsmenge entstanden sein. Ausserdem gab die Lösung mit Merkuronitrat und Merkuricyanid in salpetersaurer Lösung deutlich die Reaktionen des Tetrathionations. Es ist somit bewiesen, dass der „Bruttovorgang" im ersten Stadium der Oxydation von Thiosulfat der folgende ist:

$$2 S_2O_3'' + 2 F = S_4O_6''.$$

Aus dem Vorhergehenden scheint auch zu folgen, dass, wenn Sulfation in diesem Stadium der Oxydation gebildet wird, die Bildung eine indirekte ist und der Zersetzung des Thiosulfations durch im Laufe der Oxydation entstandenes Wasserstoffion und darauf folgenden Oxydation des HSO_3'-Ions zu Sulfation zuzuschreiben ist. Eine Bestätigung dieser Ansichten wird sich später ergeben.

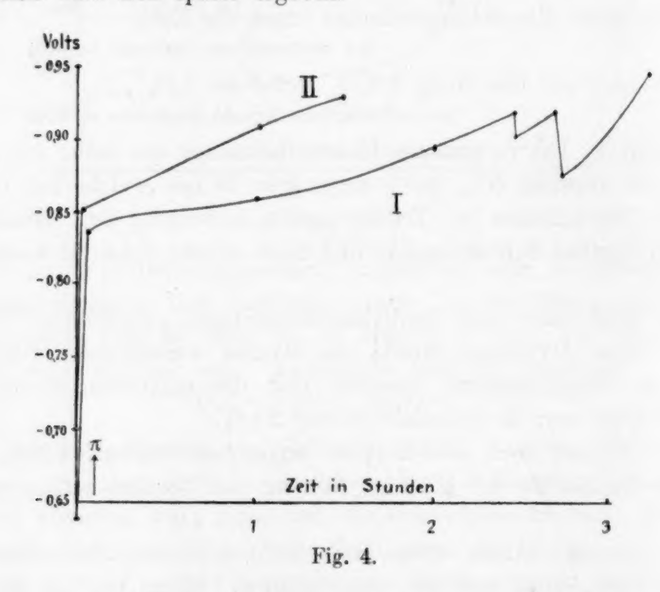


Fig. 4.

c. Einfluss der Elektrodenbedingungen.

Es stellte sich heraus, dass eine eingeherdere Untersuchung des oben beschriebenen Oxydationsvorganges notwendig war. Denn bei dem Versuche, den Vorgang bei scheinbar genau denselben Bedingungen, wie sie bei der ersten glatten und vollständigen Oxydation zu Tetrathionation vorhanden gewesen waren, zu wiederholen, trat Bildung erheblicher Mengen von Säure und Sulfation ein. Auch stieg das Oxydationspotential rascher an, wie aus Fig. 4, Kurve II, ersichtlich ist. Der einzige sichtbare Unterschied bestand darin, dass das Anodenpotential vor Anfang der Oxydation, welches wir die Anfangsspannung nennen wollen, in die-

sem Falle höher war, als in dem frühern, nämlich — 0·72 Volt gegen — 0·644 Volt. Das Gleiche gilt auch von einer dritten Oxydation. Ihre Anfangsspannung betrug — 0·732 Volt, und die Oxydation fand hauptsächlich bei — 1·00 Volt statt. Auch in diesem Falle entstanden erhebliche Mengen von Wasserstoff- und Sulfation. Es schien daher, dass der Vorgang, welcher die Bildung dieser beiden Ionengattungen bewirkte (und welcher, wie schon hier und früher bemerkt wurde, mit einem höhern Oxydationspotential Hand in Hand ging), durch die Anfangsspannung beeinflusst wurde, und dass derselbe sein Minimum hatte, wenn die Anode eine Anfangsspannung von — 0·644 Volt besass[1]). Es wurde deshalb von nun ab der Anfangsspannung besondere Aufmerksamkeit zugewandt. Ohne all die beobachteten Erscheinungen hier anzuführen, sei nur als allgemeine Regel angegeben, dass mit keiner Platinelektrode, deren Anfangsspannung in Thiosulfatlösung 0·644 Volt überstieg, eine vollständige und glatte Oxydation zu Tetrathionat erzielt werden konnte. Ähnliche Einflüsse der Anfangsspannung wurden von Förster und Friessner[2]) (wie früher angeführt) beobachtet. Ihre Arbeit wurde erst, nachdem ich obige Tatsache (im Juli 1901) aufgefunden hatte, publiziert. Sie gaben an, dass bei der elektrolytischen Oxydation von Natriumsulfit eine höhere anodische Anfangspolarisation für die Bildung von Dithionation förderlich ist, während eine niedrigere Anfangsspannung die Entstehung von Sulfation begünstigt.

Gerade entgegengesetzt ist das elektromotorische Verhalten des Vorganges:

$$S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''.$$

Es erfordert am Anfange eine minimale Sauerstoffbeladung. Die vollständige und glatte Oxydation von Thiosulfation zu Tetrathionation erfolgte nur, wenn sich die Spannung der Anode vor Einleitung der Elektrolyse derjenigen Spannung näherte, welche eine Platinelektrode nach Neumann in normaler Natriumthiosulfatlösung zeigte (0·576 Volt positiver als die Lösung). Ob die Elektrode ein solches Potential zeigt oder nicht, hängt in hohem Masse von den Bedingungen ab, denn wenn eine

[1]) Spätere Oxydationen mit Elektroden ausgeführt, deren Anfangsspannung ebenso niedrig oder sogar noch niedriger war, als in dem zuerst angeführten Falle, lieferten dennoch Lösungen, die die Reaktionen des Sulfations zwar schwach, aber unverkennbar zeigten.

Die Hauptschwierigkeit dieser Untersuchung bestand in der Auffindung der ausschlaggebenden Bedingungen für eine glatte Oxydation zu Tetrathionation. Zeitweise schien das Problem gelöst zu sein, bis bei Wiederholung der Oxydationen sich die alten Erscheinungen — schnellerer Anstieg des Potentials und Bildung von Wasserstoff- und Sulfation — von neuem einstellten.

[2]) Loc. cit.

platinierte Platinelektrode, welche durch anodische Polarisation in verdünnter Säure mit Sauerstoff beladen worden ist, vorsichtig abgespült und in eine Natriumthiosulfatlösung getaucht wird, zeigt sie eine Spannung von bis zu —0·9—1·00 Volt. Im Laufe von ungefähr einer halben Stunde, je nach den Bedingungen, sinkt die Spannung auf —0·54 bis —0·64 Volt. Der Wert der Spannung ist von der Konzentration usw. abhängig und bleibt bei Einhaltung konstanter Bedingungen konstant.

Jede Elektrode zeigt dieselbe Erscheinung, wenn sie eine Zeitlang an der Luft gestanden hat, also mit Sauerstoff von $^1/_5$ Atmosphäre geladen ist.

Meine glatten Oxydationen zu Tetrathionation sind alle mit Elektroden von einer derartigen, niedrigen, konstanten Anfangsspannung ausgeführt worden. Diese Eigenschaft der Elektrode wurde am leichtesten auf folgende Weise erzielt. Sie wurde zunächst in verdünnter Säure anodisch polarisiert und hierauf durch wiederholtes Abspülen mit destilliertem Wasser von der anhaftenden Säure befreit. Die noch immer mehr oder weniger mit Sauerstoff beladene Elektrode wurde dann unter Verwendung eines starken Stromes in reinstem, wiederholt destilliertem Wasser eine viertel bis eine halbe Stunde lang einer kathodischen Polarisation unterworfen. Wurde eine solche Elektrode schnell in eine Natriumthiosulfatlösung gebracht (um Sauerstoffbeladung aus der Luft zu vermeiden), so zeigte sie sogleich dieselbe Spannung, wie eine Sauerstoffelektrode nach langem Stehen in Natriumthiosulfatlösung. Mit einer derartigen Elektrode sind vollständige Oxydationen von Thiosulfation zu Tetrathionation in grosser Zahl ausgeführt worden, ohne dass die Bildung von mehr als einer Spur Sulfation eingetreten wäre.

d. Einfluss des Zustandes, der Lösung, Azidität usw.

Nachdem sich also gezeigt hatte, dass eine Tatsache von anscheinend geringfügiger Bedeutung einen ganz beträchtlichen Einfluss auf den Verlauf der Oxydation ausübte, wurde zunächst an eine sorgfältige Untersuchung aller kontrollierbaren Bedingungen geschritten. Ohne auf die einzelnen Versuche einzugehen, mögen die wichtigsten Ergebnisse hier mitgeteilt werden.

Es wurde z. B. gefunden, dass eine Erniedrigung der Temperatur um 2—3° die Bildung von Wasserstoff- und Sulfation nicht verhinderte. Alle spätern Versuche wurden daher bei Zimmertemperatur, welche von 18° wenig abwich, angestellt.

Die Verwendung von Natriumthiosulfatlösung von gleicher Konzentration im Heber und in der Verbindungsröhre des Apparats erwies sich ebenfalls nicht als notwendig. Vollständige Oxydationen zu Tetrathionation sind sowohl bei Füllung des Hebers mit Natriumthiosulfatlösung als auch mit Natriumnitratlösung erzielt worden. Das hineindiffundierte Nitration hat also keinen bedeutenden Einfluss auf den Elektrodenvorgang. Bei den meisten Oxydationen wurden Natriumnitratlösungen benutzt und nur in einigen quantitativen Versuchen fand Natriumthiosulfatlösung Verwendung. Bei der quantitativen Bestimmung des oxydierten Thiosulfats wurde die aus dem Heber hinzugewanderte Salzmenge in Betracht gezogen. Dieselbe ergab sich durch die Differenz des Heberinhaltes (an $Na_2S_2O_3$) vor und nach dem Versuche.

Wie schon betont wurde, entstand keine Säure in der Lösung, solange nur Tetrathionation bei der Oxydation entstand. Die beiden Ionen SO_4'' und $H^{\cdot}$ bildeten sich, wie die Erfahrung zeigte, stets gleichzeitig. Das Sauerwerden der Lösung begleitet oder verursacht daher die Bildung von Sulfation.

Wenn die Konzentration von Wasserstoffion in der Lösung zunahm, so musste bis zu einem gewissen Grade das Gleichgewicht der Reaktion: $S_2O_3'' + H^{\cdot} = HSO_3' + S$[1]

verschoben und HSO_3' in erheblichen Mengen gebildet werden.

Wenn das HSO_3-Ion (oder das Ion SO_3'') bei derselben oder bei einer niedrigern Spannung elektrolytisch oxydiert würde, wie das Thiosulfation, so würden wir die Vorgänge:

$$HSO_3' + H_2O + 2F = 3H^{\cdot} + SO_4'',$$

oder gleichzeitig: $SO_3'' + H_2O + 2F = 2H^{\cdot} + SO_4''$

haben. Anstatt eines Wasserstoffions würden wir dann drei haben, und der Vorgang würde ein sich selbst beschleunigender sein.

Es war daher notwendig, die Spannung zu ermitteln, bei welcher der Vorgang $SO_3'' \rightarrow SO_4''$ stattfand. Förster und Friessner haben, wie schon mitgeteilt, gefunden, dass mit kathodisch polarisierten Platinelektroden in normalen Lösungen die Oxydation von Sulfit- zu Sulfation bei einer Spannung von 0·596 Volt (absolut) eintrat. In $^1/_{10}$-norm. Natriumsulfitlösungen war unter den gleichen Bedingungen, wie bei meinen Natriumthiosulfatoxydationen, die Spannung am Anfange der Elektrolyse gleich 0·55 Volt und blieb einige Zeit ziemlich konstant.

---

[1]) Da in wässerigen Lösungen Wasserstoffion stets vorhanden ist, so muss diese Reaktion immer stattfinden, wenn auch nur in geringem Betrage.

Die Oxydation einer reinen $^1/_{10}$-norm. Natriumbisulfitlösung begann bei —0·82 Volt (die Stromdichte an der Anode, D_A war gleich $\frac{0·2 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$), und die Polarisation nahm langsam zu[1]).

Da also H-Ion mit S_2O_3-Ion HSO_3-Ion liefert, und dieses bei derselben Spannung wie Thiosulfation oxydiert wird, wodurch die Wasserstoffionenkonzentration vermehrt wird, so ist es zur Erzielung einer vollständigen Oxydation zu Tetrathionation (ohne Bildung bedeutenderer Mengen Sulfation) notwendig, die Lösung streng neutral oder, da dies nicht möglich ist, sie immer alkalisch zu erhalten.

Es wurde deshalb eine Reihe von Versuchen in alkalischer Lösung ausgeführt. Die Wirkung eines Zusatzes von Natriumhydroxyd war eine ziemlich ausgesprochene und unerwartete. Die Spannung einer platinierten Elektrode, welche einen konstanten Wert angenommen hatte, fiel nach Zugabe von Hydroxylionen plötzlich um einen, je nach den Hydroxylionenkonzentrationen, zwischen 0·02 und 0·20 Volt schwankenden Betrag. So liess sich z. B. in Lösungen, welche sowohl in bezug auf Thiosulfation als auch in bezug auf Hydroxylion $^1/_{10}$-norm. waren, eine Spannung von ungefähr —0·35 Volt beobachten, während die Spannung in einer entsprechenden neutralen Lösung von Natriumthiosulfat ca. 0·56 Volt betrug. Bei geringern Veränderungen[2]) der Hydroxylionenkonzentration war die Änderung der Spannung kleiner, aber bei einer Vermehrung der Hydroxylionenkonzentration um $^1/_{1000}$-Normalität war sie noch bedeutend und belief sich auf 0·01—0·02 Volt[3]).

Bei den Oxydationen von $^1/_{25}$-norm. Thiosulfatlösungen in Gegenwart von Hydroxylionen von der Konzentration $^1/_{625}$-norm. nahm die Elektrode, von einem niedrigern Oxydationspotential ausgehend, schnell eine höhere anodische Polarisation an, als dies bei der glatten Oxydation in neutraler Lösung der Fall gewesen war. Es entstanden immer beträchtliche Mengen Sulfation, obgleich die Lösung sogar alkalisch blieb. Diese zunächst unerklärlich erscheinende Tatsache, welche die vorher aufgestellte Theorie zu widerlegen scheint, beruht auf der Hydrolyse des Natriumtetrathionats in alkalischer Lösung und wird später eingehender berührt werden.

---

[1]) Wenn eine Spur Kupfersalz zu der Lösung hinzugefügt wurde, fiel ihre Spannung um 30 Millivolt bei konstantem Strom. Kupfer wirkt stark katalytisch in der Reaktion $SO_3'' + {}^1/_2\, O_2 = SO_4''$ (Titoff).

[2]) Es ist bereits erwähnt worden, dass Natriumthiosulfatlösung an und für sich alkalisch reagiert.

[3]) Das Diffusionspotential zwischen der neutralen und der schwach alkalischen Lösung ist klein, und ist in dieser Untersuchung vernachlässigt worden.

Natriumazetat verhinderte, wie bereits früher erwähnt, die Bildung von Sulfation nicht[1]), trotzdem in diesem Falle die *OH*-Ionenkonzentration nur einen sehr kleinen Wert erreichen konnte.

Oxydationen, die in schwachen Natriumbikarbonatlösungen oder in Gegenwart von Magnesiumoxyd ausgeführt wurden, lieferten ausnahmslos etwas Sulfation — indessen gewöhnlich nur sehr wenig[2]). Aber der Zusatz von gefälltem Kalziumkarbonat ermöglichte es, von 30 ccm $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung 90% zu Tetrathionat zu oxydieren, ohne dass eine Spur von Sulfat gebildet worden wäre.

Dieses Ergebnis, in Verbindung mit den vorhergehenden, führte zu dem Schluss, dass eine der wesentlichsten Bedingungen für den Vorgang:

$$S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$$

in der allzeitigen Neutralität der Lösung zu suchen ist. Um die Bildung von Sulfit- und Sulfation infolge sekundärer Zersetzung des Thiosulfations durch Wasserstoffion zu verhindern, muss daher ein Stoff wie festes Kalziumkarbonat angewendet werden, welches eine immer nahezu neutrale Lösung liefert, und nicht ein Überschuss von Alkali. Die Erklärung ist in der später entdeckten Hydrolyse von Natriumtetrathionat in Gegenwart von Hydroxylionen gefunden worden.

Ein anderes, wirksames Mittel zur Erzielung vollständiger Oxydation bestand in dem Zusatze eines Jodides, z. B. von Kaliumjodid. Wenn zu einer $^1/_{25}$-norm. Natriumthiosulfatlösung genügend festes Jodkalium gefügt wurde, um die Lösung $^1/_{500}$-norm. in bezug auf Jodkalium zu machen, fiel ihre Spannung in 5—10 Minuten um 32 Millivolt, d. h. von —0·616 Volt auf —0·584 Volt. Den Verlauf einer Oxydation einer Lösung von Natriumthiosulfat in $^1/_{1600}$-norm. Jodkaliumlösung im Vergleich zu demjenigen einer ähnlichen Lösung ohne Jodkaliumzusatz zeigt Fig. 5, Kurven I und II.

Die Anfangsspannung war in beiden Fällen nahezu die gleiche, aber bei gleicher Stromdichte usw. fing die Oxydation in der Jodion enthaltenden Lösung bei einer um 60 Millivolt niedrigern Anoden-

[1]) Alle diese Versuche wurden nur gemacht, um die Bedingungen, welche zu einer glatten (d. h. nicht mit Sulfationbildung verknüpften) Oxydation zu Tetrathionation erforderlich waren, festzustellen. Nach Beendigung der mehr oder weniger vollständigen Oxydation wurde die Lösung qualitativ auf Sulfat geprüft, nachdem das Thiosulfat mit Jod titriert worden war. Auf diese Weise wurde die gewünschte Aufklärung gewonnen.

[2]) Dies ist darauf zurückzuführen, dass Thiosulfat schon durch Kohlensäure zersetzt, und dass Tetrathionat durch die schwach alkalischen Magnesiumoxydlösungen hydrolysiert wird. In beiden Fällen werden die Zersetzungsprodukte zu Sulfat weiter oxydiert.

polarisation an. Das Oxydationspotential mit Jodkalium blieb bis gegen Ende nahezu konstant. Ohne Jodkalium dagegen stieg es rasch an, während Schwefel abgeschieden wurde. Die Oxydation in der jodkaliumhaltigen Lösung war nahezu vollständig; es blieb nur 1% Thiosulfat unangegriffen. Die Stromausbeute betrug $1\frac{1}{2}$% Schwefel als Sulfation und $98\frac{1}{2}$% (aus der Differenz berechnet) Tetrathionation.

Diese Wirkung, d. h. die Erzielung einer niedrigern und konstantern Polarisation während der Oxydation und die „Verzögerung" des sulfationbildenden Vorgangs infolge von Zusatz sehr geringer Mengen von Jodkalium, habe ich mehrfach beobachtet.

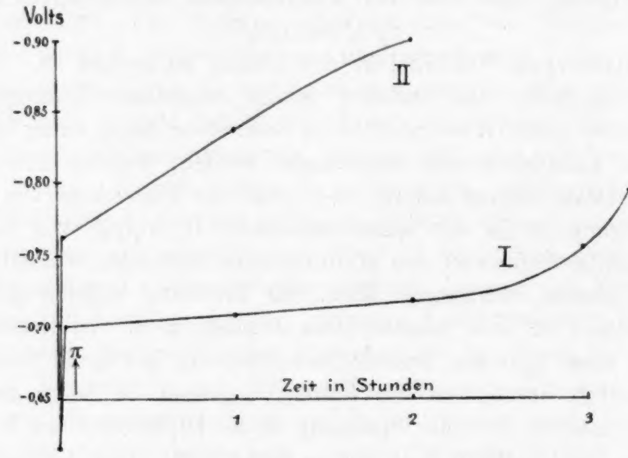


Fig. 5.

Die nächstliegende Erklärung ist natürlich, dass Jod zunächst an der Elektrode in Freiheit gesetzt und dann gleich durch das Thiosulfation zu Jodion zurückreduziert wird, nach den folgenden Schemata[1]):

$$2J' \quad + 2F = J_2$$
$$2S_2O_3'' + J_2 \ = S_4O_6'' + 2J'.$$

Um bis zu einem gewissen Grade die Grösse der Einwirkung von Jodkaliumzusätzen auf die elektrolytische Oxydation von Thiosulfation zu Tetrathionation zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

Es wurden $\frac{1}{25}$-norm. Natriumthiosulfatlösungen, die mit etwas Methylorange versetzt waren, mit **konstantem Strom** (110 Volt mit grossem Vorschaltwiderstand) oxydiert und diejenige Stromstärke und

---

[1]) Dieser Fall wird später diskutiert werden. — Die Spannung des Vorganges $2J' \longrightarrow J_2$ ist ungefähr 0·9 Volt.

Anodenspannung festgestellt, bei welcher innerhalb drei Minuten die Lösung ihre Farbe veränderte, d. h. sauer wurde. Da Wasserstoffionen- und Sulfationenbildung stets gleichzeitig erfolgen, zeigt das Sauerwerden der Lösung die Entstehung von Sulfationen an, und man erhält auf diese Weise ein Mittel zur Bestimmung der Wirksamkeit des Jodkaliums[1]). Der Vorgang wurde mit frischen Lösungen unter ähnlichen Bedingungen und Zugabe von Jodkalium in den angeführten Mengen wiederholt. Fig. 6 stellt die gefundenen Verhältnisse dar. Die Abszissen bedeuten die Jodkaliumkonzentrationen, die Ordinaten Milliampère und Millivolt. (Die Spannung einer $^1/_{25}$-norm. Thiosulfatlösung —0·56 Volt ist als Nullpunkt angenommen.) Die Kurven zeigen die Stromstärke und die Spannung, bei welcher in $^1/_{25}$-norm. Thiosulfatlösung und bei gegebener Jodkaliumkonzentration, Wasserstoffionen- und Sulfationenbildung innerhalb drei Minuten eintritt. Wie aus der Figur ersichtlich ist, beeinflussen kleine Zusätze von Jodion die Säurebildungsspannung nur sehr wenig. Dieselbe steht in der Nähe von — 1·0 Volt bis 1·2 Volt (unter diesen Bedingungen). Dagegen wächst die Minimalstromdichte, bei welcher obiger Punkt erreicht wird, schnell mit steigender Jodionkonzentration.

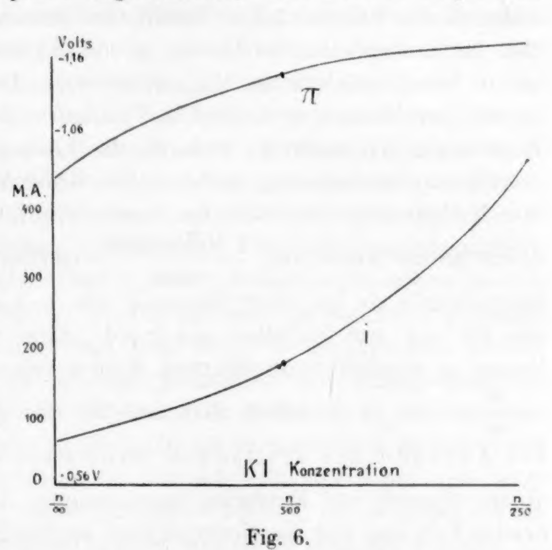


Fig. 6.

Ein Versuch, auf diese Ergebnisse eine Methode zur Herstellung von Natriumtetrathionat aus Natriumthiosulfat auf elektrischem Wege zu gründen, missglückte. In sehr konzentrierten Lösungen von Natriumthiosulfat und unter Zusatz von beträchtlichen Mengen (5 %) Jod-

[1]) Sulfat wurde in keiner elektrolysierten Lösung gebildet, bevor sie sauer wurde (abgesehen natürlich von dem Falle, dass sie Hydroxylionen oder einen Hydroxylionen liefernden Stoff enthielt). Wurde von einer neutralen Thiosulfatlösung ausgegangen, so konnte daher ein alkalimetrischer Indikator als Erkennungsmittel für Sulfation benutzt werden.

kalium wurde bei der Oxydation mit hohen Stromdichten Schwefel abgeschieden. Zur Gewinnung des festen Natriumtetrathionats würde es nötig sein, konzentrierte Lösungen zu oxydieren, und zwar mit starken Strömen wegen der schnellen Zersetzung konzentrierter Natriumtetrathionatlösungen. Zur Herstellung verdünnter Natriumtetrathionatlösungen, bei denen eine Spur von Jodion nicht schädlich wirkt, könnte die Idee von Nutzen sein.

In Anbetracht der katalytischen Beschleunigung des Vorgangs $SO_3'' + {}^1/_2 O_2 = SO_4''$ durch Spuren von Kupfer, wurde sein Einfluss auf die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfatlösungen untersucht. Nachdem die Anode in reiner $^1/_{25}$-norm. Natriumthiosulfatlösung während des Rührens (ohne Strom) eine konstante Spannung angenommen hatte, wurde zu der Lösung so viel Kupfernitrat hinzugefügt, dass sie in bezug auf letzteres $^1/_{10000}$-norm. war. Die Anfangsspannung fiel in wenigen Minuten von —0·574 Volt auf —0·564 Volt. Eine weitere Zugabe von Kupfernitrat, wodurch die Lösung $^1/_{2500}$-molekular wurde, verringerte die Spannung weiter auf —0·550 Volt. Nach Hinzufügung von Methylorange als Indikator wurde die Lösung mit einer Stromdichte an der Anode von $\frac{1 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$ elektrolysiert. Nach vier Minuten wurde sie bei einer Spannung von —1·05 Volt sauer, hierdurch die Bildung von Sulfation anzeigend. Eine reine Natriumthiosulfatlösung in wiederholt destilliertem Wasser (also Kupferionkonzentration $= \frac{m}{\infty}$ wurde in derselben Zeit und bei der gleichen Spannung nur bei Aufwand der dreifachen Stromstärke ($D_A = \frac{3 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$) sauer. Spuren von Kupferion beschleunigen demnach den Säure bildenden Vorgang, und die Notwendigkeit sorgfältigster Fernhaltung dieses Ions von Lösungen, in denen der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ in Frage kommt, ist deshalb klar. Im Laufe dieser Untersuchung wurde dieser Umstand gewissenhaft in Betracht gezogen.

Der Einfluss von Jod- und Kupferion liefert ein Beispiel für eine Wirkung, welche man als Wirkung elektrolytischer Katalysatoren bezeichnen kann. Der Verfasser beabsichtigt, noch weitere Untersuchungen dieser und später zu erwähnender Einflüsse zu unternehmen.

e. Elektrolyse von Natriumtetrathionatlösungen; Oxydation und Reduktion.

Nachdem durch die vorhergehenden Arbeiten eine gewisse Kenntnis und Beherrschung des Stadiums $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ der Oxydation erzielt

worden war, wurde an die Untersuchung der weitern Oxydation von Tetrathionation geschritten. Zur Darstellung des reinen Natriumtetrathionats, für diesen und spätere Zwecke erwies sich die Methode von v. Klobukow als am zweckmässigsten[1]). Eine Mischung von fein zerriebenem Jod mit umkristallisiertem Natriumthiosulfat[2]) im theoretischen Verhältnis wurde mit sehr wenig Wasser befeuchtet und in einem durch eine Kältemischung abgekühlten Mörser so lange gerieben, bis die Reaktion vollständig war. Eine schwach gelbe Farbe zeigte den erforderlichen Jodüberschuss an. Das feine zerriebene feste Natriumtetrathionat und seine gesättigte Lösung wurden dann in 95 %igen Alkohol gegossen und unter Abkühlung mit einer Kältemischung eine Zeitlang lebhaft gerührt. Das in Alkohol ziemlich unlösliche Natriumtetrathionat wurde von der Jodnatriumlösung abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, bei 40° in sehr wenig Wasser wieder aufgelöst, aus Alkohol bei 0° wie vorher umkristallisiert, filtriert, gewaschen und endlich gut getrocknet. Durch schnelles und sorgfältiges Arbeiten konnte auf diese Weise ein festes Natriumtetrathionat erhalten werden, welches sich vollständig in Wasser löste, ohne Schwefel zu hinterlassen, und welches weder Sulfit-, noch Sulfation (die am leichtesten entstehenden Verunreinigungen) enthielt.

Die Elektrolysen wurden mit $^1/_{50}$-norm. Tetrathionatlösungen in dem üblichen Apparat ausgeführt. Die Anode war die gleiche wie bisher. Sie war mit Säure gereinigt und dann mit Wasser abgespült worden und hatte eine Zeitlang an der Luft gestanden. Die Anfangsspannung der Lösung war — 0·96 Volt. Sie stieg im Verlauf von zwei Stuuden während des Rührens auf — 1 Volt. In der dreistündigen Elektrolyse der Lösung mit einer Stromdichte von 0·2 Milliampère pro qcm stieg die Spannung schnell an, von — 1·2 auf — 1·6 Volt, um zwischen diesem Wert der Spannung und einem solchen von — 1·7 ziemlich konstant zu bleiben. Gleichzeitig fand Gasentwicklung statt. Nach Unterbrechung des Stromes wurden einige Kubikzentimeter der Lösung dem Apparate entnommen und untersucht. Die Flüssigkeit war sauer, enthielt keinen abgeschiedenen Schwefel und kein Sulfation. — Die Elektrolyse wurde dann 18 Stunden lang mit demselben Strome fortgesetzt. Während der ganzen Zeit fand eine Sauerstoffentwicklung statt. Am Ende der Elektrolyse enthielt die Lösung 30 ccm $^1/_{20}$-norm. Säure, und ausser einer Spur Sulfation konnte auf qualitativem Wege nur Natriumtetrathionat nachgewiesen werden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1869. — Jahn 1885.

[2]) Sogenanntes chemisch reines Natriumthiosulfat enthält häufig etwas Natriumsulfit und liefert daher mit Jod Natriumsulfat.

Es schien deshalb, dass Tetrathionation mit platinierten Elektroden elektrolytisch nicht oxydierbar sei. Dies wurde nicht nur durch mehrfach wiederholte ähnliche Versuche bestätigt, sondern auch durch einen, in welchem $^1/_{50}$-norm. Natriumtetrathionatlösung in Gegenwart von Natriumbikarbonat eine Zeitlang mit einer Stromdichte von 6·0 Milliampère für den Quadratzentimeter elektrolysiert wurde. In allen diesen Fällen wurde viel Sauerstoff an der Elektrode entwickelt; am Ende der Elektrolyse war die Lösung stark sauer, enthielt aber immer nur eine Spur von Sulfation und verhielt sich sonst wie eine reine Tetrathionatlösung. Es wurde hier und auch später gefunden, dass, wenn Natriumtetrathionat von Sauerstoffgas an platinierten oder nichtplatinierten Elektroden überhaupt oxydiert wird, dieser Vorgang jedenfalls sehr langsam stattfindet.

Dieser Widerstand, welchen das Tetrathionation der Oxydation entgegensetzte, war ganz gegen die Erwartung. Er verhindert eine stufenweise Oxydation auf elektrischem Wege. Von Thiosulfation in neutraler Lösung ausgehend, kann man in der Oxydationsreihe des Schwefels nur von der einen Stufe bis zur nächsten gelangen, nämlich von Thiosulfation zu Tetrathionation.

Im Gegensatz zu der Unmöglichkeit der Oxydation gelingt die kathodische Reduktion des Natriumtetrathionats mit platinierten Elektroden leicht. Eine $^1/_{50}$-norm. Tetrathionatlösung enthielt nach zweistündiger Elektrolyse mit einem Strom von 0·2 Milliampère für den Quadratzentimeter, Mengen von Thiosulfation und HS-Ion, welche 10 ccm $^1/_{50}$-normaler Jodlösung äquivalent waren. Die Lösung war schwach alkalisch, wahrscheinlich infolge der Reduktion des Thiosulfations zu HS-Ion oder S''-Ion, nach dem Schema:

$$S_2O_3'' + 3H_2O - 8F = 2S'' + 6OH'.$$

Die kathodische Polarisation zeigte einen stetigen Anstieg, trotz der Verwendung eines minimalen Stromes, und ging durch ein Maximum. Diese Tatsache erklärt sich durch sekundäre Hydrolyse des Tetrathionations mit dem Hydroxylion, wie später gezeigt werden soll. Es ist wahrscheinlich, dass Tetrathionation unter passenden Bedingungen stufenweise durch die Thiosulfatstufe hindurch zu S- oder HS-Ion reduzierbar sein wird, resp. dass sich der entgegengesetzte Oxydationsprozess ausführen lassen wird. Diese Frage wurde nicht weiter untersucht, da die vorliegende Arbeit nur den Vorgang:

$$S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6'' \rightarrow SO_4''$$

betrifft.

IV.

Reduktion von Natriumtetrathionat mit Wasserstoff in neutralen und alkalischen Lösungen.

Es war auch wünschenswert, zu erfahren, ob Tetrathionat durch Wasserstoffgas in oder ohne Gegenwart von Platin reduzierbar ist. Würde sich der folgende Vorgang abspielen:

$$2\,Na^{\cdot} + S_4O_6'' + H_2 = 2\,Na^{\cdot} + 2\,S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot},$$

so würde eine sekundäre Reaktion:

$$= 2\,Na^{\cdot} + 2\,HSO_3' + 2\,S$$

stattfinden.

Um diese sekundäre Reaktion zu verhindern, wurde die Natriumtetrathionatlösung durch einen Überschuss von Kalziumkarbonat neutral gehalten, und es wurden Blasen von reinem Wasserstoff, einem in die Lösung getauchten grossen, platinierten Platinblech entlang, in der Flüssigkeit aufsteigen gelassen. Wie eine qualitative Untersuchung zeigte, wurde das Natriumtetrathionat schnell zu Thiosulfat reduziert. In einem zweiten Versuche wurde zu der Lösung so viel Natronlauge hinzugefügt, als notwendig war, um nach der angegebenen Gleichung das Wasserstoffion genau zu neutralisieren, so dass neutrales Natriumthiosulfat entstehen musste. Dann wurde zwei Stunden lang Wasserstoff durch zwei Portionen dieser Lösung geleitet. In der einen Portion stand ein platiniertes Platinblech, in der andern nicht. In beiden wurde nach der Neutralisation eine Thiosulfationmenge ermittelt, welche 10·5 ccm einer $^1/_{100}$-norm. Jodlösung entsprach. Das Thiosulfation wurde durch seinen Zerfall in Gegenwart von Säuren und durch die Eisenchloridreaktion nachgewiesen. Eine zufällige Prüfung der alkalischen Natriumtetrathionatlösung zeigte nach der Neutralisation, dass auch sie Thiosulfat enthielt, und zwar in derselben Konzentration, obgleich sie mit gar keinem Reduktionsmittel behandelt worden war. Augenscheinlich war das Tetrathionat in alkalischer Lösung unbeständig. Es lag hier also eine unerwartete Hydrolyse vor, die der nähern Untersuchung bedurfte.

V.

Hydrolyse von Natriumtetrathionat.

a. Methode.

Die Tatsache, dass Natriumtetrathionat bei allen Temperaturen in alkalischer Lösung unbeständig ist, und zwar in ungefähr demselben Masse, wie dies von Natriumthiosulfat in saurer Lösung gilt, scheint

bisher der Beobachtung allgemein entgangen zu sein. In den Nachschlagewerken ist angegeben, dass Natriumtetrathionat (nach Kessler) mit Alkali gekocht, Sulfat, Thiosulfat und Schwefelalkali liefert. Fordos und Gelis[1]) behaupten, dass beim Kochen von Natriumtetrathionatlösungen mit Natronlauge Natriumthiosulfat und Natriumsulfit entstehen, nach folgender Gleichung:

$$2Na_2S_4O_6 + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 2Na_2SO_3 + 3H_2O.$$

Wegen der Neigung aller polythionsauren Salze, bei 100° zu zerfallen, erscheint diese Zersetzung nicht überraschend[2]). Die Vorversuche zeigten jedoch, dass eine Hydrolyse bei gewöhnlichen Temperaturen sehr rasch erfolgte, und dass Natriumsulfit in keinem, dem obigen irgendwie nahekommenden Verhältnisse gebildet wurde.

Die Methode, nach welcher die Reaktion untersucht wurde, war folgende. Lösungen von reinem Natriumtetrathionat und von reiner, sulfat- und kohlensäurefreier Natronlauge wurden in den gewünschten Verhältnissen in Jenenser Glaskolben gemischt, und da der Vorgang nicht momentan erfolgt, eine Zeitlang bei konstanter Temperatur stehen gelassen. Die zu titrierenden Lösungen wurden dann auf 0° abgekühlt, um die Möglichkeit einer Störung des Gleichgewichts während der Titration auf ein Minimum zu beschränken. Der Überschuss an Natronlauge wurde mit $^1/_5$-norm. Säure (bis zur Neutralität) titriert und der Natronlaugeverbrauch festgestellt. Als Indikator diente Methylorange. Sodann wurde, mit Stärke als Indikator, das Thiosulfation und Sulfition durch Titrieren mit Jodlösung bestimmt. Nach der Titration mit Säure muss das Sulfit in der Form von Natriumbisulfit zugegen sein. Letzteres verhält sich gegen Methylorange neutral, während „normales" Natriumsulfit gegen genannten Indikator alkalisch (gegen Phenolphthaleïn hingegen neutral) reagiert.

Die Reaktionen mit Jod sind folgende:

$$S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2J',$$
$$HSO_3' + H_2O + J_2 = 3H^{\cdot} + SO_4'' + 2J'.$$

Das Natriumbisulfat verhält sich gegen Methylorange sauer und lässt sich unter Verwandlung in das neutrale Salz genau mit Alkali titrieren. Auf ein Mol Natriumbisulfit entstehen daher drei Mole Wasser-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **3**, 28.

[2]) V. Lewes, Chem. News **45**, 184 gibt an, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf Tetrathionat, Natriumthiosulfat und Natriumsulfit entstehen, jedoch teilt er nicht mit, unter welchen Bedingungen. Weiter führt er an, dass Kaliumamalgam mit Tetrathionation Thiosulfation liefert und, im Überschuss angewendet, Schwefelion.

stoffion, und es können deshalb aus den Ergebnissen der Titrationen die in den Mischungen herrschenden Konzentrationen in bezug auf Thiosulfation und Sulfition genau berechnet werden.

Diese Methode rührt von Richardson und Aykroyd[1]) her. In verdünnten Lösungen, wie sie hier ausnahmslos zur Verwendung gelangten, ergab sie bei Anwendung auf Mischungen von Natriumthiosulfat und Natriumsulfit Resultate, welche mit den aus den Einzeltitern mit Jod erhaltenen nahe übereinstimmten.

Die Genauigkeit der Methode wurde in folgender Weise geprüft: 10 ccm einer Natriumbisulfitlösung (die gegen Methylorange neutral war) entsprachen 3·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und 5·4 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$.

Genommen wurden 10 ccm dieser Natriumbisulfitlösung und 3·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung, zusammen 7·35 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung und 5·4 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ entsprechend.

Gefunden wurde eine Natriumbisulfitmenge, die 3·6 ccm Jodlösung und eine Natriumthiosulfatmenge, die 3·75 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung entsprach.

Die Menge des bei den meisten der folgenden Versuche gebildeten Natriumsulfits war ausserordentlich gering. Das Thiosulfation wird durch Jod oxydiert, bevor dies mit dem HSO_3-Ion geschieht, so dass keine Zersetzung des Thiosulfations durch Säure Platz greifen kann.

Das Gleichgewicht wird durch die analytischen Methoden nicht gestört, was durch den Umstand bewiesen wird, dass schnelle, langsame oder portionenweise Titration des Natronlaugeüberschusses mit Säure die gleichen Resultate ergab. Gleiches gilt von den Jodtitrationen mit denselben Variationen. Alle hier möglicherweise in Frage kommenden Reaktionen verlaufen so langsam im Vergleich mit den Reaktionen:

$$H^{\cdot} + OH' = H_2O$$

und:

$$2\,S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2\,J',$$

dass die Genauigkeit der durch diese Methode gewonnenen Resultate ganz ausser Zweifel steht.

b. Resultate.

Um zunächst festzustellen, ob Natriumthiosufat in alkalischer Lösung beständig ist, wurden 10 ccm stark alkalisch gemacht und vier Stunden lang stehen gelassen. Die Lösung wurde dann mit Säure und Methylorange zur Neutralität titriert:

10 ccm dieser Lösung verbrauchten	12·45 ccm Jodlösung,
10 ccm der ursprünglichen Lösung verbrauchten	12·45 „ „

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. (1) **15**, 171.

Die mit Alkali behandelte Lösung blieb bei der Titration (mit Jod) neutral. Es war also kein Sulfition gebildet worden. Da bei dieser Titration auch kein Schwefel abgeschieden wurde, so konnte auch kein Natriumsulfit gebildet worden sein; daher musste das $Na_2S_2O_3$ unverändert geblieben sein.

Die Hydrolyse wurde (wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist) immer in reiner Natriumtetrathionatlösung untersucht. Die folgenden Angaben zeigen jedoch, dass die Hydrolyse in Lösungen von Tetrathionat, welche durch Titration von Natriumthiosulfat mit Jod erhalten worden waren (welche also $2\,NaJ$ auf $1\,Na_2S_4O_6$ enthielten) ungefähr ebenso gross war, als in reinen Natriumtetrathionatlösungen.

Es wurden gemischt:

10 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ + 10 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung +
10 ccm $^1/_5$-norm. $NaOH$ + 20 ccm H_2O, zusammen 50 ccm.

Nach zwei Stunden wurde in der früher angeführten Reihenfolge titriert, und es wurden verbraucht:

6·1 ccm $^1/_5$-norm. Säure, 8·2 ccm Jodlösung und 0·125 ccm $NaOH$.

Daraus berechnet sich für die Hydrolyse ein Verbrauch an:

	Hydroxylion	entsprechend	7·8	ccm einer $^1/_{10}$-norm. Lösung
und Bildung von	Thiosulfation	„	8·1	„ „ „ „
„ „	Bisulfition	„	0·08	„ „ „ „

Zweitens wurde folgende Mischung hergestellt:

10 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_4O_6$ + 10 ccm $^1/_5$-norm. $NaOH$ + 30 ccm H_2O,
zusammen wieder 50 ccm.

Bei der Titration nach zwei Stunden wurden verbraucht:

6·45 ccm $^1/_5$-norm. Säure, 7·65 ccm Jodlösung und 0·425 ccm $^1/_5$-norm. $NaOH$.

Daraus ergibt sich für die Hydrolyse:

ein Verbrauch an	OH-Ionen	entsprechend	7·1	ccm einer $^1/_{10}$-norm. Lösung,
die Bildung von	S_2O_3- „	„	7·35	„ „ „ „
„ „ „	HSO_3 „	„	0·28	„ „ „ „

Nur in diesem Falle wurde Phenolphthaleïn als Indikator verwendet. Die Temperatur war 20°. Unter ganz gleichen Bedingungen (mit Ausnahme der Gegenwart von zwei Molen Jodnatrium auf je ein Mol Natriumtetrathionat) ist in dem zweiten Versuche die Geschwindigkeit der Hydrolyse etwas verschieden von derjenigen im ersten Versuche. Sie ist in der Jodion enthaltenden Lösung grösser.

Ein zweiter, vergleichender Versuch mit Methylorange als Indikator und weniger konzentriertem Alkali gab folgende Resultate:

Gemischt wurden:

10 ccm $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3$ + 10 ccm Jodlösung + 6·50 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$
+ 23·50 ccm H_2O = 50 ccm.

Nach fünfzehn Stunden entsprach:

die verbrauchte OH'-Menge 6·3 ccm $^1/_{10}$-norm. Lösung,
die gebildete S_2O_3''- „ 5·3 „ „ „
„ „ HSO_3'- „ 0 „ „ „

Zweitens wurden gemischt:

10 ccm $^1/_{20}$-norm. $Na_2S_4O_6$ + 6·50 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ + 33·50 ccm H_2O = 50 ccm.

Nach fünfzehn Stunden entsprach:

die verbrauchte OH'-Ionenmenge 6·15 ccm $^1/_{10}$-norm. Lösung
„ gebildete S_2O_3- „ 5·15 „ „ „
„ „ HSO_3- „ 0 „ „ „

Wo daher kein grosser Überschuss von Natronlauge vorhanden ist, hat Jodion praktisch keinen Einfluss auf die Hydrolyse. Wie gezeigt werden wird, ist bei gleichen Natriumtetrathionatkonzentrationen der Hydroxylionenverbrauch scheinbar immer der gleiche, unabhängig von der Grösse des Alkaliüberschusses, und in Anwesenheit dieser Hydroxylionenmenge geht die Reaktion praktisch zu Ende.

In der folgenden Tabelle werden die Mengen der Substanzen, welche bei der Hydrolyse reiner Natriumtetrathionatlösungen entstehen, in Molen pro 10 Liter angegeben. Die Bedingungen sind bei allen dieselben: Natriumtetrathionat wurde in den angeführten Verhältnissen mit Natronlauge gemischt, die Lösung dann zu 50 ccm aufgefüllt und bei 20° vier Stunden lang stehen gelassen.

	Mole pro 10 Liter:					
$Na_2S_4O_6$ } miteinander	5·00	5·00	5·00	5·00	5·00	5·00
$NaOH$ } gemischt	4·00	6·50	7·50	10·00	20·00	40·00
$NaOH$-Überschuss	0·30	0·90	1·30	3·60	13·70	33·80
$NaOH$ in der Hydrolyse verbraucht	3·70	5·60	6·20	6·40	6·30	6·20
Na_2SO_3	0·00	0·015	0·05	0·10	0·20	0·60
$Na_2S_2O_3 + NaHSO_3$	4·10	4·90	5·30	5·45	6·25	6·9
$Na_2S_2O_3$	4·10	4·88	5·25	5·35	6·05	6·3

Aus den Zahlen ist ersichtlich, dass in der Hydrolyse auf 5 Mole Natriumtetrathionat nie mehr als ungefähr 6 Mole Natronlauge verbraucht werden, und dass bei diesem Konzentrationsverhältnisse (d. h. 6 OH-Ionen auf 5 S_4O_6-Ionen) 5 Mole Natriumthiosulfat entstehen, und praktisch gar kein Natriumsulfit. In den Fällen, in denen das Natriumsulfit in genügend grossen Mengen auftrat, um messbar zu sein, stieg seine Menge mit steigendem Natronlaugeüberschuss im Verhältnisse 1 : 60.

Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Lösung nach 4 und nach 24 Stunden Hydrolyse ebenso wie den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit: (Seite 674).

Die in diesen beiden Tabellen für den Alkaliverbrauch in der Hydrolyse gegebenen Zahlen sind zum Teil irreführend, denn wo Natrium-

sulfit entsteht, wird bei der Titration eine molekular-äquivalente Menge Säure erforderlich sein, um gegen Methylorange neutrales Natriumbisulfit zu bilden. Der wirkliche Alkaliverbrauch ist daher die Summe dieser beiden. Der Hydroxylionenverbrauch ist deshalb nur scheinbar konstant. Die Komplikation wird auf Seite 680 weiter erklärt werden.

	Bei 20°		Bei 0°	Bei 20°		Bei 0°	
	4 Stdn.	24 Stdn.	4 Stdn.	4 Stdn,	24 Stdn.	4 Stdn.	24 Stdn.
Angewandtes $Na_2S_4O_6$	5·00	5·00	5·00	5·00	5·00	5·00	5·00
Angewandte $NaOH$	40·00	40·00	40·00	6·50	6·50	6·50	6·50
$NaOH$-Überschuss	33·80	33·80	33·80	0·90	0·36	2·56	1·10
$NaOH$ in Hydrolyse verbraucht	6·20	6·20	6·20	5·60	6·14	3·94	5·40
Na_2SO_3 gebildet	0·60	0·70	0·53	0·02	0	0·04	0·02
$Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3$ geb.	6·90	7·10	6·70	4·90	5·30	3·65	4·70
$Na_2S_2O_3$ gebildet	6·30	6·40	6·17	4·88	5·30	3·61	4·68

Aus der letzten Tabelle ist ersichtlich, dass bei geringem Alkaliüberschuss eine Temperaturdifferenz von 20° die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich beeinflusst. Über ihre Wirkung in konzentrierteren Alkalilösungen liegen keine aufklärenden Versuche vor. Sowohl bei 20° als auch bei 0° kam die Reaktion schon nach vier Stunden zum Stillstand, und das vorhandene Natriumsulfit war dann nicht mehr als einem Zehntel des Natriumthiosulfats äquivalent; aber in dem vorerwähnten Verhältnisse S_4O_6'' zu OH' wie 5 : 6 wird die Lösung nahezu neutral, und es konnte so gut wie gar kein Natriumsulfit, selbst nach andauerndem Digerieren bei 20° gefunden werden.

Es schien daher, dass zwei unabhängige Reaktionen stattfanden, von denen die zweite nur bei relativ grössern Alkalikonzentrationen in messbarem Betrage vor sich ging.

Für die Zwecke dieser Arbeit war die Reaktion in schwach alkalischen Lösungen am wichtigsten. Die zweite wurde deshalb nicht eingehender untersucht. Im Laufe des weitern Studiums dieser ersten Reaktion stellte sich heraus, dass auch durch allmählichen Zusatz von Hydroxylion das obige Verhältnis von Tetrathionation zu Hydroxyl- und Thiosulfation nicht erheblich vergrössert werden konnte ohne Entstehung von Natriumsulfit[1]). Eine Reaktion in den Verhältnissen:

$$5\,Na_2S_4O_6 + 6\,NaOH = 5\,Na_2S_2O_3 + 10\,S + \{21\,O + 6\,Na + 6\,H\},$$

lässt jedoch unter anderm zehn Schwefelatome unbestimmt. Wegen der Schwierigkeit, in Wahrheit sogar Unmöglichkeit, der quantitativen Be-

[1]) Es wurden auch kleine Mengen von Sulfat gebildet.

stimmung eines derartigen Gemisches von Schwefel-Sauerstoffsäuren, wurde zu folgender Methode Zuflucht genommen, um festzustellen, ob der übrige Schwefel ganz oder teilweise als Tetrathionat verbunden vorlag.

Es wurde zunächst die Hydrolyse, unter Verwendung der Stoffe in dem früher angegebenen Mengenverhältnisse, vor sich gehen gelassen, dann der Alkaliüberschuss titriert und das gebildete Natriumthiosulfat durch Jod wieder in Natriumtetrathionat zurückverwandelt. War keine andere Schwefelverbindung in der Lösung gebildet worden, so musste diese wieder die ursprüngliche Menge Natriumtetrathionat enthalten, neben etwas Jodnatrium und etwas Natriumnitrat. (Zur Titration war verdünnte Salpetersäure verwendet worden.) — Dann wurde eine zweite Lösung hergestellt, welche mit der ersten identisch war, vorausgesetzt, dass darin aller Schwefel in Form von Tetrathionation enthalten war, d. h. es wurde zunächst dieselbe Menge Natriumthiosulfat, die oben gefunden worden war, mit Jod titriert (wodurch dieselbe Menge Natriumtetrathionat und Jodnatrium entstand) und dann die Differenz zwischen dem hiernach vorhandenen und dem ursprünglichen Natriumtetrathionatgehalt durch Zusatz der entsprechenden Menge reiner Natriumtetrathionatlösung behoben. Auch die gleiche Natriumnitratmenge wurde zur Lösung hinzugefügt. Eine dritte Lösung wurde der zweiten gleich gemacht, bis auf den Zusatz der Natriumtetrathionatlösung. Alle drei Lösungen wurden auf gleiche Volumina aufgefüllt und mit einer angemessenen Menge Natriumhydroxydlösung (ebenso viel, wie in der ersten Hydrolyse verschwunden war) versetzt. Nach genügend langem Stehen wurde die Hydrolyse wieder durch Titration bestimmt. War nun in den beiden ersten Lösungen die Tetrathionationkonzentration die gleiche, so musste dieselbe Menge Hydroxylion verschwunden und dieselbe Menge Thiosulfation entstanden sein. Wenn etwas Tetrathionat nach der ersten Hydrolyse der ersten Lösung übrig geblieben war, so musste bei der zweiten Hydrolyse dieser selben Lösung mehr Thiosulfat entstanden sein, als bei der Hydrolyse der dritten Lösung.

Die Resultate sind in Molen pro 10 Liter ausgedrückt:

	$NaOH$ (verbraucht)		S_2O_3'' (gefunden)	SO_3' (gefunden)
1. Wiederholte Hydrolyse	6·00—1·2 ccm	= 4·8 ccm	3·70 ccm	0·05
2. Synthet. Lösung mit $Na_2S_4O_6$	6·00—0·2	= 5·8	4·90	0
3. Synthet. Lösung ohne $Na_2S_4O_6$	6·00—2·15	= 3·85	3·38	0·04

Es war daher ein ganz ausgesprochener Unterschied in der Zusammensetzung der drei Lösungen vorhanden. Die Hydrolyse war in der ersten synthetischen Lösung weiter gegangen. Diese musste daher mehr Natriumtetrathionat enthalten haben, als die Lösung, in

welcher die Hydrolyse wiederholt worden war, denn die geringe Menge gebildetes Sulfition konnte nicht für den Unterschied im Hydroxylionenverbrauch verantwortlich gemacht werden. Anderseits musste die ursprüngliche Lösung mehr Tetrathionation enthalten haben, als die dritte (durch einfache Titration von Thiosulfat mit Jod erhaltene) Lösung, da ihre zweite Hydrolyse mehr *OH*-Ion verbrauchte und mehr Thiosulfation lieferte.

c. Ähnlichkeit der beobachteten Hydrolyse mit der Nablschen Reaktion und weitere Diskussion.

Wegen der möglicherweise grossen Kompliziertheit der Reaktion oder der Reaktionen, die hier stattfinden konnten, schien es unsicher, aus diesen Ergebnissen irgend welche andere Schlüsse zu ziehen, als dass nach der Hydrolyse (im Verhältnis $5\,S_4O_6'' : 6\,OH'$) etwas Natriumtetrathionat in der Lösung blieb, und dass die durch die Hydrolyse verbrauchte Natriumtetrathionatmenge zwischen $2^1/_2$ und 5 Molen Tetrathionation auf 6 Mole Hydroxylion liegen muss. Nach den Resultaten könnte das Verhältnis $3\,S_4O_6'' : 6\,OH'$, d. h. $1:2$ sein.

Eine Reaktion in diesen Verhältnissen würde sein:

$$Na_2S_4O_6 + 2\,NaOH = 2\,Na_2S_2O_3 + (OH)_2.$$

Eine derartige Reaktion schien möglich, wenn die von Nabl[1]) angegebene: $2\,Na_2S_2O_3 + (OH)_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaOH$ reversibel war, was jedoch unwahrscheinlich ist. In der hydrolysierten Lösung konnte auch nicht eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd gefunden werden, was jedoch, wie gezeigt werden wird, kein Beweis gegen die Umkehrbarkeit des Vorganges ist.

Nabl hatte gefunden, dass die obige Reaktion nur dann vollständig verlief, wenn die Natronlauge unmittelbar nach ihrer Bildung neutralisiert wurde. Fortwährende Titration führte daher zu quantitativen Resultaten nach der angeführten Reaktionsformel. Unterblieb die Titration, so wurden wenig Natriumtetrathionat, aber bedeutende Mengen von Natriumsulfat gebildet. Dies fand, wie mir Versuche zeigten, eine Erklärung in der Tatsache, dass Natriumtetrathionat in neutraler oder saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd durchaus unoxydierbar ist, wohingegen die Reaktion in alkalischer Lösung schnell verläuft; was ja wegen des Hydroxylionenverbrauchs ohne weiteres klar ist, denn wenn eine ungefähr $^1/_{50}$-normale Natriumthiosulfatlösung mit einem Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd vermischt wird, wird die Lösung

[1]) Wiener Monatshefte 1901. 737.

fast augenblicklich $^{1}/_{1000}$-norm. in bezug auf Alkali und verbleibt in diesem Zustande, und es bildet sich Sulfat. Die Reaktion $Na_2S_4O_6$ (oder $Na_2S_2O_3$) $+ H_2O_2 + OH'$ verläuft demnach, selbst in sehr verdünnt alkalischen Lösungen, mit grosser Geschwindigkeit.

Aus diesem Grunde wird das Wasserstoffsuperoxyd, wenn es in der Hydrolyse von Natriumtetrathionat mit Hydroxylion gebildet wird, nie eine merkliche Konzentration annehmen können, es sei denn, dass eine Methode zur sofortigen „Bindung" des Wasserstoffsuperoxyds, nachdem es entstanden ist, erfunden werden könnte. Trotz wiederholter Versuche ist die Auffindung eines in diesem besondern Falle anwendbaren Verfahrens nicht geglückt.

Eine Methode bestand in der Verwendung von sehr verdünnten alkalischen Lösungen zur Hydrolyse. Die Anwendung von Natriumkarbonat gab nahezu konstante, aber sehr schwach alkalische Lösungen. Der Verlauf der Hydrolyse ist im folgenden in Molen in zehn Litern angegeben.

Temperatur 20°.

	eine Stunde	fünf Stunden	vier Stunden
Na_2CO_3 (genommen)	20	20	3·50
„ Überschuss	19·40	18·90	2·90
„ verbraucht	0·60	1·10	0·60
$Na_2S_3O_8$ gebildet	1·55	2·40	1·30

Natriumsulfit war nicht entstanden. Die erste Lösung (d. h. die nach einstündigem Digerieren) untersuchte, zeigte nach der Titration des Natriumthiosulfats mit Jod und Stärke, bei starkem Ansäuern eine schwache Nachbläuung (Jodreaktion auf Wasserstoffsuperoxyd). Die beiden andern hydrolysierten Lösungen zeigten nach dem Ansäuern keine Jodabscheidung. Dies könnte durch die Annahme erklärt werden, dass das Wasserstoffsuperoxyd, wenn es sich wirklich gebildet hatte, durch längeres Stehen in alkalischer Lösung vollkommen aufgebraucht worden war. Eine Wiederholung bestätigte obige Wahrnehmung; doch war die Jodreaktion auf Wasserstoffsuperoxyd, die Blaufärbung, obgleich deutlich, zu schwach, als dass sie als Beweis für die Existenz von Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung betrachtet werden kann. Die Deutlichkeit der Reaktion konnte aber durch keine zu Gebote stehende Methode vergrössert werden. Eine andere Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd, welche sich bei einem solchen Lösungsgemisch verwenden liess und grössere Empfindlichkeit besass, konnte nicht aufgefunden werden. Wir haben also keinen positiven Beweis dafür, dass die Nablsche Reaktion:

$$2Na_2S_2O_3 + (OH)_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$$

umkehrbar oder nicht umkehrbar ist[1]).

Diese Wahrnehmungen aber führten zu einem weitern Schritt in dem Studium der Hydrolyse. Sulfit- und Sulfation war bei dem Konzentrationsverhältnis $5S_4O_6'' : 6OH'$ nicht gebildet worden. Hatte sich Wasserstoffsuperoxyd intermediär gebildet, so musste es etwas von dem Natriumtetrathionat oder Thiosulfat in alkalischer Lösung zu einer Schwefelsäure oxydiert haben, welche in der Oxydationsreihe zwischen der Tetrathionsäure und der schwefligen Säure steht. Durch Berechnung der auf Seite 673 und 674 in den Tabellen angegebenen Resultate wurde es wahrscheinlich gemacht, dass folgendes Endresultat bei der Hydrolyse eintrat. Das Natriumtetrathionat reagierte mit dem Natriumhydroxyd unter Bildung von Natriumthiosulfat in folgenden Verhältnissen:

$$4Na_2S_4O_6 : 6NaOH : 5Na_2S_2O_3.$$

Zur Vervollständigung der Gleichung würden noch:

$$4Na : 6S : 12O : 3H_2O \text{ oder } 2Na_2S_3O_6 + 3H_2O$$

gehören.

Die Reaktion würde dann sein:

$$4Na_2S_4O_6 + 6NaOH = 5Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_3O_6 + 3H_2O.$$

Es ist natürlich ganz wahrscheinlich, dass wenn eine so komplizierte Reaktion eintritt, sie durch Zwischenstufen geht. Dass jedoch das Endresultat aller hier stattfindenden Vorgänge mit dieser Reaktion sehr nahe übereinstimmt, ist durch quantitative Bestimmung aller in Betracht kommenden Stoffe, mit Ausnahme des Natriumtrithionats, gefunden worden. Die tatsächliche Bildung des letztern wurde nur qualitativ, und zwar durch seinen schnellen Zerfall in saurer Lösung auf folgende Weise bewiesen.

Es wurde eine Natriumtetrathionatlösung durch Titration einer verdünnten Natriumthiosulfatlösung mit Jod hergestellt und in einer alkalischen Lösung hydrolysiert, deren Hydroxylionenkonzentration, wie Analysen zeigten, keine Bildung von Sulfit- oder Sulfation veranlasste.

---

[1]) Diese und andere Anzeichen, welche zum Teil später angeführt werden sollen, veranlassen mich zur Annahme, dass die Tetrathionsäure in Wirklichkeit eine „Superthioschwefelsäure" ist, d. h. ein Wasserstoffsuperoxydderivat der Thioschwefelsäure, und dass die Nablsche Reaktion tatsächlich umkehrbar ist. Es ist einleuchtend, dass die Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd in der hydrolysierten Lösung einer „Supersäure" kein Beweis gegen seine Bildung ist, denn es konnte nur dann eine messbare Konzentration erreichen, wenn durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die andern Produkte der Hydrolyse keine höhere beständige Stufe gebildet werden könnte.

In einem Teile der Lösung wurde nach der Neutralisation das gebildete Natriumthiosulfat mit Jod titriert. Die Lösung enthielt daher Natriumtetrathionat, Natriumnitrat, Natriumjodid und die gesuchte Thiosäure. Die Lösung wurde mit Baryumchlorid versetzt; ein Teil davon gab beim Kochen schnell einen unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat und etwas Schwefel. Ein anderer Teil der Lösung gab, nach dem Ansäuern der Lösung mit einigen Tropfen Säure (mit Baryumchlorid beim Erwärmen), augenblicklich einen Baryumsulfatniederschlag. Eine synthetische Lösung von analoger Zusammensetzung, aber nicht hydrolysiert, daher ohne Trithionat, gab beim Kochen nur sehr langsam Spuren von Baryumsulfat. Tetrathionsäure zerfällt daher, wie dieser Versuch zeigt, nicht so schnell.

Die gebildete Säure musste eine höhere Oxydationsstufe sein als Thioschwefelsäure. Infolgedessen waren die einzig möglichen unbeständigen Säuren, die sich hier gebildet haben konnten, und welche bei ihrem Zerfall Sulfation und Schwefel zu liefern imstande waren, Trithionsäure und hydroschweflige Säure ($H_2S_2O_4$). Da die trithionsauren Salze beim Kochen in neutraler oder saurer Lösung schnell in Schwefel, schweflige Säure und Sulfat zerfallen[1]), ist die obige Fällung von Baryumsulfat durch Chlorbaryum ein Zeichen für das Vorhandensein beträchtlicher Mengen Trithionat. Hydroschwefligsaures Natrium wird bei der Hydrolyse, sogar in Wasserstoffatmosphäre, nicht in merklichen Mengen gebildet, was aus sorgfältigen Untersuchungen mit Indigolösung hervorging.

Die sehr unbeständige Thiosäure kann daher mit Sicherheit als Trithionsäure angesprochen werden. Ihre quantitative Bestimmung scheint wegen der ganz unüberwindbaren Schwierigkeiten, eine Unmöglichkeit zu sein. Die quantitative ebenso wie die qualitative Analyse ist unsicher, infolge der gleichzeitigen Anwesenheit entweder von Natriumthiosulfat, Natriumtetrathionat und Natriumtrithionat, oder, nach der Titration, von Natriumtetrathionat, -jodid und -trithionat.

Ein gründlicheres Studium dieser Reaktion würde über den Rahmen vorliegender Arbeit hinausführen und muss deshalb verschoben werden. Es sei hier auch erwähnt, dass die weitergehende Hydrolyse in stärker alkalischen Lösungen, wobei Sulfit- und Sulfation entsteht, der Hydrolyse von Natriumtrithionat zugeschrieben werden kann. Dieselbe geht nach Fordos und Gelis[2]) gemäss der Gleichung:

---

[1]) Vergl. Debus, Lieb. Ann. **244**, 107.
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **28**, 451.

$$2\,Na_2S_3O_6 + 6\,NaOH = Na_2S_2O_3 + 4\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O,$$

und nach Kessler[1]) gemäss der Formel:

$$Na_2S_3O_6 + 2\,NaOH = Na_2S_2O_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

vor sich. Diese Reaktionen sind für den Zerfall des Natriumtrithionats bei 100° angegeben. Es ist wahrscheinlich, dass diese oder ähnliche hydrolytische Vorgänge zum mindesten langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, ganz analog dem Verhalten des Natriumtetrathionats. Die beiden Reaktionen sind von mir nicht weiter untersucht worden. Aus der Tatsache, dass sich in der Lösung nach der Hydrolyse in konzentrierten Natronlaugelösungen sowohl Sulfit- als auch Sulfation vorfanden, wäre zu schliessen, dass beide Reaktionen (oder Analoge der beiden) gleichzeitig platzgreifen. Sie würden die Vermehrung des Natriumthiosulfats in den konzentriertern alkalischen Lösungen ohne entsprechenden OH'-Verbrauch (siehe Tabelle Seite 673) erklären; und die Bildung des Natriumthiosulfats — zu dessen Menge der verbrauchte Hydroxylionenbetrag in einem bestimmten Verhältnis stehen wird — sowohl als auch die alkalische Reaktion von Natriumsulfit gegen Methylorange, können der Grund für diesen nahezu konstanten Hydroxylionenverbrauch sein.

VI.

Einfluss der Tetrathionathydrolyse auf die elektrolytische Oxydation des Thiosulfats.

Aus dem vorigen Abschnitte ist ersichtlich, dass die in alkalischen Lösungen von Natriumtetrathionat stattfindenden Vorgänge nur sehr unvollkommen bekannt sind. In dieser Arbeit ist die Untersuchung nur weit genug geführt worden, um zu zeigen, dass die Frage der Alkalinität oder Azidität von ganz wesentlicher Bedeutung für den Elektrodenvorgang in Natriumthiosulfatlösung ist.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass Natriumtetrathionat sogar in sehr schwachen, alkalischen Lösungen der Hydrolyse unterliegt, und dass Thiosulfat und Trithionation und (in konzentriertern Lösungen) Sulfit- und Sulfation gebildet werden. Ist das Trithionation[2]) in alkalischer Lösung bei niedrigerer oder gleicher Spannung oxydierbar, wie das Thiosulfation zu Tetrathionation, so haben wir eine Erklärung für die Tatsache, dass Sulfation bei den Oxydationen in schwach alkali-

[1]) Wied. Ann. 74, 250.

[2]) Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie 1², 181 führen an, dass es elektrolytisch zu SO_4'' oxydierbar ist.

schen Lösungen gefunden wurde (Seite 662). In dem daselbst angeführten Versuche war die Anfangsspannung an der Anode viel niedriger, wenn Hydroxylion in der Lösung war. Aber beim Durchleiten eines sehr schwachen Stromes ($D_A = \frac{0\cdot 2 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$), und in so schwach alkalischen Lösungen, wie sie von Magnesiumoxyd geliefert werden, stieg die anodische Polarisation schnell bis auf —1·0 bis —1·2 Volt und blieb dann stundenlang ziemlich konstant. In Lösungen, welche Magnesiumoxyd enthielten, war die Stromausbeute ungefähr 15% Sulfation.

In schwach oder stark alkalischen Lösungen (mit $NaOH$) von Natriumthiosulfat, wurde derselbe schnelle Anstieg der Spannung auf ungefähr —1·00 Volt beobachtet. In Natriumthiosulfatlösungen mit normaler Natronlauge waren nach dem Durchschicken einer Anzahl von Coulombs, welche grösser war, als zur Oxydation des ganzen Natriumthiosulfats zu Tetrathionat erforderlich sein sollte, in Wirklichkeit nur 5% verbraucht worden, und diese schienen vollständig zu Sulfat oxydiert worden zu sein. (Es wurden nur qualitative Analysen gemacht.) Der Unterschied der Polarisation und der Oxydationsgeschwindigkeit in alkalischer und neutraler $^1/_{25}$-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung wird in der folgenden Tabelle gezeigt. Die Bedingungen waren durchwegs dieselben. In beiden war die Elektrode vor der Elektrolyse kathodisch polarisiert worden, die Stromdichte betrug ungefähr $\frac{0\cdot 3 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$.
Die Anodenspannung derselben Elektrode in reiner Natronlauge, also ohne Thiosulfat ist in Kolonne 3 angeführt.

	Neutral $^1/_{25}$-norm. S_2O_3''	In $^1/_1$-norm. $NaOH$	In $^1/_1$-norm. $NaOH$ ohne S_2O_3''
Anodenspannung nach 10 Minuten	—0·77 Volt	—0·85 Volt	—1·10 Volt
„ „ 2 Stunden	—0·78	—0·96	
„ „ 5 „	—0·80	—1·00	
Oxydiertes Natriumthiosulfat	0·25 g	0·06 g.	

Der Elektrodenvorgang bei der Oxydation alkalischer Thiosulfatlösungen kann nicht in befriedigender Weise untersucht werden, bevor die Hydrolyse des Natriumtetrathionats besser bekannt ist. Die vorhergehenden Versuche machen es jedoch wahrscheinlich, dass das aus der Hydrolyse hervorgehende Trithionat auf elektrischem Wege zu Sulfat oxydiert wird[1]).

Diese Ansicht wurde weiter durch die folgenden Elektrolysen unterstützt.

[1]) Im Einklang mit den Gmelin-Krautschen Angaben.

Eine $^1/_{30}$-norm. Natriumtetrathionatlösung, welche durch einen Überschuss von festem Calciumkarbonat praktisch neutral gehalten wurde, enthielt nach dem Durchschicken von 17 Coulombs absolut kein Sulfation. In alkalischen[1] $^1/_{30}$-norm. Natriumtetrathionatlösungen oxydierte dieselbe Elektrizitätsmenge 2·5% des gesamten Schwefels zu Sulfat. Die Hydroxylionenkonzentration war unterhalb der Grenze, wo Sulfit- und Sulfation durch direkte Hydrolyse in merklicher Menge gebildet werden konnten. Die Lösung enthielt jedoch Trithionation. Da, wie schon gezeigt worden ist, Tetrathionation in saurer Lösung nicht oxydierbar ist, so beweisen obige Versuche, dass die Oxydation zu einer höhern Stufe nur in alkalischen Lösungen, und zwar in solchen, welche Trithionation enthalten, vor sich gehen kann. Diese Frage wird in Abschnitt XI weiter erörtert werden.

VII.

Das Eintreten einer Gasbeladung in dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$.

a. Beweis einer Gasbeladung.

Die Anodenspannung, bei welcher Sulfation auftritt, kann ermittelt werden, wenn die Spannung in dem Momente gemessen wird, in welchem Methylorange das Sauerwerden der Lösung anzeigt, da ja, (wie schon früher mitgeteilt worden ist), Wasserstoffion und Sulfation stets gleichzeitig gebildet werden. Bei der Anwendung dieses Verfahrens wurden Erscheinungen beobachtet, welche einen nähern Einblick in den Mechanismus des Oxydationsprozesses gewährten.

Lösungen von umkristallisiertem Natriumthiosulfat in wiederholt destilliertem, kohlensäurefreiem Wasser wurden in der gewöhnlichen Weise mit einer kathodisch polarisierten, platinierten, Anode elektrolysiert. Durch einen Tropfen Methylorange wurde die Lösung schwach gelb gemacht[2]). Mit einer Stromdichte von 0·3—0·5 Milliampère für den qcm wurde in verschiedenen Versuchen ein Farbenumschlag bei Spannungen zwischen —0·90 und —0·95 Volt beobachtet.

Wenn der Strom unterbrochen, das Rühren aber fortgesetzt wurde,

[1]) Die Hydroxylionenkonzentration war $^1/_{30}$-normal.

[2]) Reine Natriumthiosulfatlösungen sind sehr schwach alkalisch. Die Hydroxylionenkonzentration ist in konzentriertern Lösungen ausreichend, um Lackmuspapier blau zu färben. Wird die Lösung von Natriumthiosulfat schwach sauer gemacht, so bleibt sie so. Dieses und andere Anzeichen sprechen dafür, dass die Hydroxylionen nicht von einer Hydrolyse herrühren, sondern vom Luftsauerstoff nach der Gleichung:

$$2S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 + H_2O = S_4O_6'' + 2OH'.$$

trat im Verlaufe einiger Minuten wieder ein Farbenumschlag in entgegengesetzter Richtung ein, d. h. die Lösung wurde entweder alkalisch oder neutral. Der ganze Apparat enthielt aber kein Alkali, und ein mit Entladung des Wasserstoffions verbundener Polarisationsstrom war unmöglich, da die Kathode zusammen mit der sie umgebenden Lösung entfernt worden war. Die Neutralisation der Säure erforderte jedoch Hydroxylionen, und die Quelle derselben musste die Platinelektrode sein, denn die Lösung blieb eine Stunde lang sauer, wenn die Anode unmittelbar nach der Stromunterbrechung aus der Lösung genommen wurde.

Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte die Tatsache dienen, dass das gebildete Wasserstoffion durch eine Wasserzersetzung entstanden sein musste. Es war daher möglich, dass die Anode eine Sauerstoffbeladung besass, welche auf dem Platin unter gleichzeitiger Oxydation von Thioschwefelsäure oder einer andern Thiosäure zu Hydroxylion reduziert wurde. Die Neutralisation wäre auf diese Weise erklärt. Ist das eben Auseinandergesetzte richtig, so musste ein mit Wasserstoffbeladung versehenes Platinblech keine Neutralisation hervorbringen, während dies im Falle einer Sauerstoffbeladung allerdings eintreten musste. Diese Forderungen wurden durch den Versuch erfüllt. Die Anode wurde aus der Lösung entfernt, sobald letztere sauer geworden war, und wurde in dem Apparate für einige Minuten in einer Wasserstoffatmosphäre gehalten. Sie war auf diese Weise in eine Wasserstoffelektrode verwandelt worden. Sie wurde dann wieder in die Lösung getaucht, welche selbst nach Verlauf einer Stunde noch sauer war. Die Elektrode wurde hierauf aus dem Apparat entfernt, gewaschen, in verdünnter Schwefelsäure mit Sauerstoff beladen, wieder abgespült und in die noch immer saure Lösung gebracht, worauf mit dem Rühren begonnen wurde. Innerhalb vier Minuten wurde das Wasserstoffion neutralisiert, und die Lösung wurde gelb. Dieses Ergebnis wurde durch eine Wiederholung und durch viele ähnliche Versuche bekräftigt[1]).

Die Anodenspannung sank rasch mit eintretender Neutralisation, d. h. mit dem Sauerstoffverbrauch, wie es die Nernstsche Potentialtheorie für die Sauerstoffbeladung fordert.

---

[1]) Die Neutralisation konnte nicht auf der Bildung von Hydroxylionen durch die Hydrolyse eines Salzes einer schwachen Säure, z. B. der schwefligen Säure beruhen, denn in diesem Falle konnte die Entfernung der Elektrode von keinem Einfluss sein. Die *OH*-Ionen stammen auch nicht von der Reduktion des aus der Luft okkludierten Sauerstoffs, denn mit einer „Luft“-Elektrode verläuft die Neutralisation bedeutend langsamer.

Eine ähnliche Neutralisation einer schwach sauern Natriumthiosulfatlösung fand statt, wenn Sauerstoff einem grossen platinierten Platinblech entlang durch die Lösung geleitet wurde. Natürlich tritt die Neutralisation nur langsam ein: aber durch wiederholten Zusatz geringer Säuremenge, welche gerade ausreichten, um mit Methylorange einen Farbenumschlag hervorzubringen, konnten beträchtliche Säurequantitäten neutralisiert werden.

Da also die saure Lösung nicht neutralisiert wurde, wenn die Anode sofort entfernt oder mit Wasserstoff beladen wurde, während sie anderseits wohl neutralisiert wurde, wenn die Anode in der Lösung blieb oder eine Sauerstoffelektrode in sie getaucht wurde, so ist es klar, dass die beobachtete Nachneutralisation durch eine Sauerstoffbeladung der Elektrode verursacht wurde. Dies wird weiter durch die Tatsache bestätigt, dass die anodische Polarisation während des Neutralisationsprozesses rasch fiel.

Es ist daher bewiesen, dass die anodische Polarisation einer platinierten Elektrode in saurer Natriumthiosulfatlösung von einer Sauerstoffbeladung herrührte, und dass eine Abnahme der Polarisation eine Abnahme des Druckes des okkludierten Sauerstoffs bedeutete. Hervorgerufen wurde letztere durch die Reduktion des Sauerstoffs zu Hydroxylion. Diese war augenscheinlich von einer Oxydation einer Thiosäure begleitet, da ein anderer oxydierbarer Stoff nicht zugegen war.

Die Anode wird jedoch nicht nur in dem Wasserstoff- und Sulfation bildenden Vorgange polarisiert, sondern auch in dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$, wie aus Fig. 4 Kurve I auf Seite 658 ersichtlich. Diese Kurve stellt die Anodenpolarisation während einer Oxydation dar, in welcher kein Wasserstoff- und Sulfation gebildet wurde, sondern nur Tetrathionation. Die Polarisation stieg dort um 0·20 Volt, sobald ein schwacher Strom von 0·3 Milliampère pro qcm eingeschaltet wurde. Sie wuchs langsam mit abnehmender Thiosulfationkonzentration mit wachsender Tetrathionatkonzentration und fiel plötzlich mit abnehmender Stromdichte. Bei Stromunterbrechung fiel die Polarisation, schliesslich einen nahezu konstanten Wert erreichend, asymptotisch. Die Depolarisation wurde in diesem besondern Falle nicht gemessen, aber in vielen andern wurde ihr Verlauf beobachtet.

Dieses Verhalten gab Anlass zur Verwendung einer bequemen Methode, mit deren Hilfe der Beweis erbracht wurde, dass die Anode in dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow SO_4''$ eine Sauerstoffüberladung enthielt. Eine grosse, vorher kathodisch polarisierte, platinierte Platinelektrode wurde in einer grossen Menge Natriumthiosulfatlösung (ohne Wasser-

stoffionenbildung) polarisiert. Sie wurde dann aus der Lösung entfernt und schnell in wenig, vorher schwach angesäuerte Natriumthiosulfatlösung getaucht. Ein Teil der Lösung blieb, in einem andern Gefässe aufbewahrt, sauer, während der mit der Elektrode in Berührung stehende Teil in zehn Minuten neutral wurde. Die Elektrode musste folglich bei dem Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ mit Sauerstoff beladen worden sein.

Es besteht, wie Fig. 4 zeigt, in dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ jederzeit ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Polarisation, der Stromdichte und der Thiosulfatkonzentration, und es ist soeben bewiesen worden, dass die Polarisation einer Sauerstoffüberladung zuzuschreiben ist. Ist dies aber der Fall, so rührt die Verminderung der Anodenpolarisation nach der Stromunterbrechung von der Druckabnahme des absorbierten Sauerstoffs her, im Einklang mit der Nernstschen Potentialtheorie der Gasbeladung.

Da das Steigen und Fallen der Spannung in der neutralen Lösung nicht zur Hervorbringung einer sichtbaren chemischen Reaktion, wie z. B. der Farbenänderung von Methylorange bei einer Veränderung der Azidität benutzt werden kann, so war es nötig, die Ursache festzustellen, auf welcher die Neigung zur Rückkehr zu einer konstanten Spannung (bei konstanter Thiosulfat- und Tetrathionatkonzentration) beruhte[1]).

Die Abnahme des Sauerstoffdruckes konnte entweder durch Diffusion oder wie vorher durch die Oxydationswirkung auf ein in der Lösung befindliches Ion hervorgerufen werden.

b. Spielt die Sauerstoffbeladung eine Rolle in dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$?

Um zu finden, auf welche Weise der Druck des Sauerstoffs in der neutralen Lösung fortwährend abnahm, war es notwendig, zu entscheiden, erstens ob der Partialdruck des Sauerstoffs in der Lösung so klein war, dass sich ein Verteilungsgleichgewicht durch Diffusion so schnell wie beobachtet, einstellen konnte, und zweitens ob gelöster Sauerstoff selbst in Gegenwart von Platinmohr durch Thiosulfat- oder Tetrathionation reduziert wird.

Der Beweis war fast genau gleich demjenigen, welchen Fredenhagen[2]) in seiner inzwischen veröffentlichten Arbeit über die Art und

---

[1]) Die Lösung enthielt nach kurzer Dauer der Elektrolyse beträchtliche Mengen Tetrathionat wie auch Thiosulfat. Die Veränderung der Spannung nach der Depolarisation konnte daher nicht der Veränderung der relativen Konzentration zugeschrieben werden. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 5. 409 (1902).

Weise, in welcher sich das Gasbeladungsgleichgewicht in Ferro-Ferrilösungen einstellt, gebraucht hat.

In den ersten vorläufigen Versuchen wurde Luft durch zwei, 10 ccm $^1/_{40}$-norm. Thiosulfatlösung enthaltende Gefässe gepumpt. In eine der beiden Lösungen war ein platiniertes Platinblech halb eingetaucht. Der Jodtiter der beiden Lösungen betrug am Anfang 20·15 ccm. Nach viertägigem ununterbrochenem Durchleiten von Luft verbrauchten die 10 ccm Natriumthiosulfatlösung ohne Platinblech 20.15 ccm Jod, die mit dem Platinblech 10·2 ccm Jod. In einem andern Versuche fiel der Titer einer $^1/_{25}$-norm. Natriumthiosulfatlösung (mit Platinblech) innerhalb zwölf Stunden von 32·55 ccm auf 31·9 ccm. Anderseits wurde ein Luftstrom 50 Stunden lang durch eine neutrale (nahezu $^1/_{50}$-norm.) Lösung von Natriumtetrathionat geleitet, ohne dass mittels qualitativer Versuche eine Veränderung wahrgenommen werden konnte[1].

Es ist deshalb sicher, dass die Depolarisation der Anode durch keinen Vorgang verursucht wurde, an welchem das Tetrathionat teilnahm. Es ist überdies unwahrscheinlich, dass in einer mit Luft gesättigten Lösung, in welcher Sauerstoff nicht auf chemischem Wege verbraucht wird, der Partialdruck desselben klein genug sein sollte, um eine so schnelle Sauerstoffdiffusion zu bewirken. Jedoch ist es einleuchtend, dass die in absoluter Grösse unbeträchtliche Sauerstoffmenge in der Elektrode eine schnelle Druckverminderung erleiden konnte infolge einer chemischen Reaktion mit dem Thiosulfat, in welcher Platin katalytisch wirkt[2]. Diese Reaktion muss daher an einer mit Sauerstoff beladenen Elektrode fortwährend stattfinden.

Es ist klar, dass im Falle einer konstanten Spannung (ohne Stromdurchgang) sich ein Gleichgewicht zwischen der Sauerstoffbeladung und den Ionen S_2O_3'' und S_4O_6'' in den vorhandenen Konzentrationen einstellen wird, ähnlich wie es Fredenhagen bei Ferro-Ferrilösungen festgestellt hat. Die letzthin erwähnte Verschiebung dieses Gleichgewichts beim Durchleiten des Stromes durch die Natriumthiosulfatlösung in dem Versuche, in dem nur Tetrathionat gebildet wurde,

[1]) Es ist schon gezeigt worden (Seite 668), dass von Platin absorbierter Sauerstoff nicht die geringste Oxydationswirkung auf Natriumtetrathionat in saurer oder neutraler Lösung ausübt.

[2]) Man wird natürlich erwarten, dass das Thiosulfat durch den von Platin absorbierten Sauerstoff nicht so schnell oxydiert werden wird, wie Ferroion. Hierin findet sich eine Erklärung für die grössere Polarisierbarkeit von Platinelektroden in Thiosulfatlösungen als in Ferro-Ferrilösungen, ebenso wie für die geringere Geschwindigkeit der Einstellung des Gasbeladungsgleichgewichtes.

oder die Neigung bei einer Schwächung des Stromes zu dem Gleichgewicht zurückzukehren, muss auf einer momentanen Veränderung der Sauerstoffbeladung beruhen. Der Sauerstoff in der Elektrode muss, da er fortwährend erneuert wird, fortwährend verbraucht werden, und dies muss gerade so wie vorher, durch seine Reduktion zu Hydroxylion bewirkt werden. Es wurde überdies in dem obigen Vorgange nur Tetrathionat gebildet. Daher muss Sauerstoff in Gegenwart von Platinmohr mit Thiosulfation Tetrathionation bilden. Der Umstand, dass die Lösung neutral blieb, wird bald erklärt werden.

c. Die elektrische Oxydation des Natriumthiosulfats geschieht mittels des Sauerstoffs, und das Elektrodenmaterial wirkt katalytisch.

Es war also Grund zur Annahme vorhanden, dass Sauerstoff mit Thiosulfation in Gegenwart von Platinmohr unter Bildung von Tetrathionation und Hydroxylion reagierte nach der Gleichung:

$$2\,S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 + H_2O = S_4O_6'' + 2\,OH'$$ [1].

Wie in dem Versuche gezeigt worden ist, in welchem Natriumthiosulfatlösung vier Tage lang mit Luft gesättigt worden ist, muss die Reaktion zwischen Thiosulfation und Sauerstoff ohne Platin in einer Lösung, in welcher die Konzentration des letztern einem Drucke von $^1/_5$ Atmosphäre entspricht, eine sehr langsame sein. Sie wurde jedoch durch die katalytische Wirkung des feinzerteilten Platins auf dem eingetauchten Platinblech in relativ enormer Weise beschleunigt. Wie durch die vorhergehenden Betrachtungen wahrscheinlich gemacht wird, wird dies jederzeit während der Oxydation an der Anode geschehen, wenn sie mit Sauerstoff beladen ist.

Wir haben hierin eine Erklärung für die Tatsache, dass bei Verwendung gleicher Stromdichten die Polarisation einer blanken Platinelektrode in Thiosulfatlösung grösser ist als diejenigen einer platinierten Elektrode. In letzterer ist die „wirksame Konzentration" des katalysierenden Metalles, d. i. die Oberfläche des Platins, viele Hunderte von Malen grösser als in der erstern. Da auch hier die allgemeine Regel gilt, dass die katalytische Beschleunigung der Konzentration des Katalysators angenähert proportional ist [2], so wird die Geschwindigkeit der Reaktion

$$S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 + H_2O = S_4O_6'' + 2\,OH'$$

[1] Es besteht eine auffallende Ähnlichkeit zwischen dieser „Aktivierung" des Sauerstoffs durch Platin und der Nablschen Reaktion:

$$2\,S_2O_3'' + H_2O_2 = S_4O_6'' + 2\,OH'.$$

[2] Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 248.

an der platinierten Elektrode, bei gleichem Sauerstoffdruck grösser sein. Letztern würden wir nach dem Faradayschen Gesetz haben, wenn Wasser an der Elektrode durch einen konstanten Strom zersetzt wird. Es würde also der Sauerstoffdruck an einer blanken Platinelektrode — bei der gleichen Nachlieferungsgeschwindigkeit — schneller steigen als an einer platinierten. Ein zweiter Vorgang, welcher einen höhern Druck, als der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ erfordert, könnte dann eintreten, und die Ergebnisse würden dann in den beiden Fällen ganz verschiedene sein wie auch gefunden wurde.

Was jedoch die Annahme einer sekundären Oxydation durch Sauerstoff noch verständlicher macht, ist die Tatsache, dass die Spannung einer platinierten Elektrode, welche nach genügend langem Stehen in einer Mischung gleicher Volumina $^1/_{50}$-norm. Thiosulfat- und $^1/_{50}$-norm. Tetrathionatlösung, ein konstantes Potential angenommen hatte, plötzlich von — 0·58 auf — 0·61 Volt stieg, sobald die Lösung umgerührt wurde.

Es ist unmöglich, dass die Spannung hier nur von der relativen Konzentration der Ionen S_2O_3'' und S_4O_6'' abhängt. Der Vorgang würde dann, wenn er direkt verläuft, der folgende sein:

$$2S_2O_3'' + 2F = S_4O_6'',$$

und es würde nach der Petersschen Formel[1]) jederzeit:

$$\pi = A + RT \ln \frac{C^2_{S_2O_3''}}{C_{(S_4O_6)''}}$$

sein, wo $C_{S_2O_3''}$ und $C_{S_4O_6''}$ selbst beim Umrühren konstant bleiben müssen.

Dieses Steigen der Spannung könnte jedoch durch die Annahme erklärt werden, dass sie von dem Sauerstoffdruck in der Elektrode abhängig war, und dass eine konstante Spannung unter konstanten Bedingungen kein Gleichgewicht, sondern einen stationären Zustand bedeutete. War Sauerstoff an dem Elektrodenvorgange beteiligt, so musste seine Diffusionsgeschwindigkeit in der Lösung ein wichtiger Faktor sein. Durch das Umrühren wurde die Länge der Diffusionssäule sehr vermindert. Infolgedessen musste die Sauerstoffkonzentration und daher auch die Spannung grösser sein, was auch gefunden wurde.

VIII.

Beweis, mittels Verwendung von Giften, dass der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ eine katalytisch beschleunigte Sauerstoffreaktion ist.

a. Einfluss von Giften auf die Spannung von Thiosulfat- und Tetrathionatlösungen.

Kurz zusammengefasst sind die bisher erzielten Resultate folgende.

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 205 (1898).

Es ist bewiesen worden, dass eine platinierte, in dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ polarisierte Elektrode okkludierten Sauerstoff enthielt, welch letzterer in der Lösung zu Hydroxylion reduziert wurde; dass eine Änderung des Sauerstoffdruckes in der Elektrode eine Änderung der anodischen Polarisation begleitete oder verursachte, und dass letztere nicht nur von den relativen Thiosulfat- und Tetrathionatkonzentrationen, sondern auch von der Stromdichte (sobald elektrolysiert wurde) und von den Oberflächenbedingungen der Elektrode abhing. Schliesslich wurde festgestellt, dass die Spannung in $S_2O_3'' - S_4O_6''$-Gemischen durch das Rühren der Lösung zunahm.

Besonders dieser letzte Umstand bestärkte mich in der Annahme, dass der Oxydationsprozess nicht in einer direkten partiellen Entladung zweier Thiosulfationen bestand, nach dem Schema:

$$2S_2O_3'' + 2F = S_4O_6'',$$

sondern in einem Vorgange, in welchem Sauerstoff durch Thiosulfation an der Elektrode, deren Metall katalytisch wirkte, reduziert wurde. Es schien daher, dass die Spannung einer Thiosulfat-Tetrathionatmischung nicht nur von den relativen osmotischen Drucken der beiden Ionen abhing, sondern zum mindesten noch von einem Vorgange, an welchem Sauerstoff beteiligt war, und in welchem Platin katalytisch wirkte.

Eine einfache und überzeugende Methode zum Beweis für die Richtigkeit dieser Ansichten ist ziemlich naheliegend. Wenn der Vorgang ein komplexer war, an dem Sauerstoff beteiligt war, und wenn das Platin katalytisch wirkte, so war es wahrscheinlich, dass der Zusatz eines Giftes zu der Lösung die Geschwindigkeiten der verschiedenen unabhängigen Vorgänge ganz verschieden beeinflussen würde, und dass eine temporäre Verschiebung des stationären Zustandes erkennbar sein musste.

Wenn aber das Steigen der Spannung beim Rühren auf eine Änderung des osmotischen Druckes der Ionen in der Lösung unmittelbar an der Elektrode zurückzuführen war, oder wenn die Spannung der Elektrode in der Lösung von einem direkten Ladungsaustausch herrührte, konnte der Zusatz eines Giftes keinen Einfluss haben, denn die verzögernde Wirkung von Giften macht sich nur in katalytischen Vorgängen geltend (in denen hier Sauerstoff eine Rolle spielt), und eine elektrische oder eine Diffusionserscheinung kann von ihnen nicht berührt werden.

Die erste Anwendung dieses Gedankens war qualitativer Natur. Einige Tropfen verdünnter Cyankaliumlösung wurden zu 30 ccm einer

sehr verdünnten Natriumthiosulfat-Natriumtetrathionatlösung gesetzt, in welcher eine grosse platinierte Elektrode während des Rührens eine Stunde lang konstant bei einer Spannung von —0·64 Volt geblieben war. Die Spannung fiel fast augenblicklich auf —0·51 Volt, also um 0·13 Volt.

Augenscheinlich hatte das Cyankalium einen ausgesprochenen Einfluss auf den Elektrodenvorgang. Da aber Cyankalium hydrolytisch gespalten ist, konnte die Einwirkung von den Hydroxylionen herrühren (wie aus dem früher über den Einfluss einer Änderung der Azidität auf die Spannung der Lösung Gesagten erhellt). Es musste deshalb ein starkes, aber nicht dissoziiertes Gift zur Verwendung gelangen, und es wurde daher Quecksilbercyanid gewählt. Da dasselbe in wässeriger Lösung fast vollkommen undissoziiert ist, konnte es durch keine Ionenreaktion das Potential messbar beeinflussen. Anderseits wirkt es in der Platinkatalyse als ein starkes Gift[1]).

$^1/_{10}$ ccm $^1/_{50}$-norm. Quecksilbercyanidlösung wurde daher zu derselben Mischung von $^1/_{50}$-norm. Thiosulfat- und $^1/_{50}$-norm. Tetrathionatlösung hinzugefügt, in welcher, wie auf Seite 688 beschrieben, die Spannung einer platinierten Elektrode durch das Umrühren von —0·58 auf —0·61 Volt gestiegen war. Die Spannung war 30 Minuten lang konstant bei —0·61 Volt geblieben, als das Quecksilbercyanid zugesetzt wurde. Das Umrühren war nicht unterbrochen worden, die Spannung fiel aber trotzdem sofort um 0·026 Volt auf —0·584 Volt. Nach fünf Minuten kehrte sie zu ihrem ursprünglichen Wert —0·61 Volt zurück[2]). Da 0·1 ccm $^1/_{50}$-norm. Quecksilbercyanidlösung zu 30 ccm der sowohl in bezug auf Thiosulfat als auch Tetrathionat $^1/_{100}$-norm. Lösung hinzugesetzt worden waren, so war ein Mol Quecksilbercyanid in 15000 l Lösung enthalten, und seine molare Konzentration betrug $^1/_{150}$ von derjenigen des Thiosulfat- oder Tetrathionations. Seine Wirkung auf die Spannung war, obgleich vorübergehend, so doch unverkennbar.

b. Einwirkung von Giften auf die Reaktion $S_2O_3'' + O_2$ in Gegenwart von Platin.

Um zu beweisen, dass der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ wirklich eine durch Platinmohr beschleunigte chemische Oxydation sein konnte, wurden folgende Versuche angestellt.

---

[1]) Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. 37, 58 (1901).

[2]) Der Verlauf der Spannung unter ähnlichen Bedingungen ist in Fig. 15 (c) auf S. 706 dargestellt. Er wird später ausführlicher erläutert werden.

Ein Glaskolben von mehrern Hundert ccm Inhalt wurde mit 50 ccm $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung beschickt und mit einem dreifach durchbohrten, gut passenden Gummistopfen verschlossen. Durch letzteren führte eine Ein- und eine Ausflussröhre zum Einleiten von Gasen und zur Verbindung mit einer kalibrierten Gasbürette. Eine automatische Vorrichtung bewirkte das Zufliessen von Wasser in die Bürette in demselben Masse wie Gas absorbiert wurde, so dass der Druck unverändert ungefähr eine Atmosphäre betrug. Das dritte Loch im Stopfen enthielt eine Glasröhre, an welcher ein grosses Stück gut platiniertes Platinblech befestigt war. Dieses tauchte zur Hälfte in die Flüssigkeit. Die andere Hälfte war von dem Gase umspült, so dass das Platinblech fortwährend mit Sauerstoff geladen war. Der Kolben wurde auf einen Schüttelapparat montiert und in einem grossen Thermostaten bei 25° gehalten. Nachdem sich der Apparat als luftdicht erwiesen hatte, wurden Kolben und Gasbürette mit einer Mischung von reinem Sauerstoff und Kohlensäure im Verhältnis 4 : 1 gefüllt.

Fand die Oxydation so statt, wie es die Gleichung auf Seite 687 fordert, so musste Hydroxylion gebildet werden. Zur Verhinderung der weitern Zersetzung des Tetrathionats durch Hydrolyse war es deshalb notwendig, das gebildete Hydroxylion fortwährend zu neutralisieren. Da ein Säureüberschuss nicht angewendet werden konnte, so war das einzige Mittel zur Erzielung einer jederzeit nahezu neutralen Lösung das Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlendioxyd, wodurch Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat entstanden. Natriumtetrathionat wird durch Natriumbikarbonat gar nicht, durch Natriumkarbonat nur langsam hydrolysiert. Der Sauerstoff wurde daher in dem obigen Verhältnisse mit Kohlendioxyd gemischt. Es war infolgedessen genügend Gas vorhanden, um theoretisch die ganze gebildete Natronlauge in Natriumbikarbonat überzuführen.

Nach Herstellung eines Druckes von einer Atmosphäre in dem Apparate wurde der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt. Das Platinblech war auf diese Weise ununterbrochen von Natriumthiosulfatlösung umspült und mit Sauerstoff gesättigt. Bei konstantem Druck wurde die Gasabsorption von Zeit zu Zeit abgelesen. Die Fig. 7, I, II, zeigt die Absorptionsgeschwindigkeit in zwei aufeinander folgenden, übereinstimmenden Versuchen. Die Abszissen geben Stunden, die Ordinaten ccm Gas an. In einem dritten Versuche, Kurve III, wurden zu den 50 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung 0·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Quecksilbercyanidlösung hinzugefügt. Seine Konzentration war daher $^1/_{2500}$-molekular. Die Gasabsorption war in diesem Falle, wie die Kurve zeigt, während 48 Stunden praktisch gleich Null.

Es ist daher klar, dass Quecksilbercyanid in der Konzentration von $^1/_{2500}$-Mol pro Liter die Geschwindigkeit der Oxydation von $^1/_{50}$-norm. Natriumthiosulfatlösung durch Sauerstoff in Gegenwart von Platinmohr stark verringert. Beobachtungen über die Einwirkung von Giften auf eine ähnliche Oxydation, nämlich diejenige von Natriumsulfit im Beisein von Katalysatoren sind von Bigelow[1]) und von Young[2]) angestellt worden und werden jetzt von Titoff in dem hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

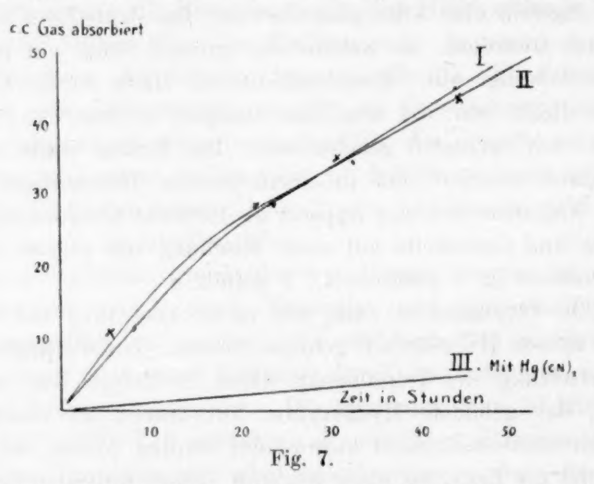


Fig. 7.

Die ersten der oxydierten Lösungen, d. h. diejenigen ohne Giftzusatz, zeigten eine Abnahme des Jodtiters von 26·35 auf 18·2 ccm. Ungefähr ein Drittel war daher oxydiert worden. Sie war nahezu neutral gegen Methylorange und zeigte, qualitativ untersucht, nur Spuren von Sulfat- und, soweit dies bestimmt werden konnte, etwas Tetrathionat in der nicht titrierten Lösung. Da sie noch beträchtliche Mengen Thiosulfat enthielt, war der qualitative Nachweis des Tetrathionats unsicher. Insofern die Lösung nahezu neutral war, ist es wahrscheinlich, dass in dem schwach alkalischen Gemisch von Natriumkarbonat und Natriumbikarbonat eine teilweise Hydrolyse des Tetrathionats unter Bildung von Thiosulfat und Trithionat stattgefunden hatte. Bei einer andern bis 20% geführten Oxydation entstand kein Sulfat und Sulfit. Es ist klar, dass, da Thiosulfat verschwand, niedrigere Oxydationsstufen des Schwefels als Sulfit und Sulfat gebildet werden, und zwar augenscheinlich zuerst Tetrathionat. Der Oxydationsvorgang konnte z. B. nicht

$$HSO_3' + {}^1/_2\,O_2 = H^{\cdot} + SO_4'',$$

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 493 (1898).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 140. — Chem. Centralblatt 1902, I, 1148.

sondern er musste eine direkte Oxydation des Thiosulfations gewesen sein. Wegen der schnellen Zersetzung von Thiosulfat in sauren und von Tetrathionat in alkalischen Lösungen war es unmöglich, die störenden Nebenreaktionen vollständig zu beherrschen und befriedigende Analysen der oxydierten Lösungen auszuführen.

Es ist jedoch bewiesen worden, dass Gifte die Geschwindigkeit der Oxydation von Natriumthiosulfatlösung durch Sauerstoff in Gegenwart von Platin, beeinflussen; und da Spuren von Giften auch eine Wirkung auf die Spannung von Thiosulfat-Tetrathionatmischungen ausüben, kann kein Zweifel darüber bestehen, dass Sauerstoff eine wesentliche Rolle an dem in Gegenwart von Platinelektroden stattfindenden, die Spannung hervorbringenden Vorgange spielt. Es lag auf der Hand, diese Methode auf den Beweis der Theorie auszudehnen, dass die elektrische Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat durch anodische Polarisation indirekt war, und dass Sauerstoff daran beteiligt war.

c. Wirkung von Giften in der Elektrolyse von Natriumthiosulfatlösungen.

Es wurde daher die Wirkung von Quecksilbercyanidzusätzen auf die Elektrolyse untersucht. Eine Oxydation von reiner Natriumthiosulfatlösung wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, d. h. unter Bedingungen, unter welchen nur Tetrathionatbildung eintrat. Sobald die Polarisation — nach ungefähr fünf Minuten Stromdurchgang — einen konstanten Wert annahm, wurden 0·2 ccm einer $^1/_{100}$-norm. Quecksilbercyanidlösung hinzugefügt. In den 40 ccm der $^1/_{25}$-norm. Natriumthiosulfatlösung betrug daher die Konzentration des Quecksilbercyanids ein Mol in 20000 Litern. Die Anodenspannung stieg in zwei Minuten von — 0·72 Volt, woselbst sie konstant gewesen war, auf — 0·78 Volt, also um 0·060 Volt.

Diese Ergebnisse wurden durch eine Wiederholung des Versuches mit ungefähr $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung bestätigt. Die Stromdichte $D_A = \frac{0{\cdot}3 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$, blieb während desselben unverändert. Nach Zusatz von 0·1 ccm $^1/_{100}$-norm. Quecksilbercyanidlösung (also ein Mol $Hg(CN)_2$ in 40000 Litern) stieg die Anodenspannung innerhalb weniger Minuten von — 0·72 Volt auf — 0·76 Volt, um bei letzterm Werte konstant zu bleiben. Da die Stromstärke konstant war, so war auch nach dem Faradayschen Gesetz die Nachlieferungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs konstant. Dagegen wurde der Verbrauch desselben infolge der verzögernden Wirkung von Quecksilbercyanid auf die

katalytisch beschleunigte Reaktion zwischen Sauerstoff und Thiosulfation verlangsamt. Daher stieg die Polarisation, welche ein Mass für den Sauerstoffdruck repräsentiert, bei konstantem Strom. Dieses Verhalten der Elektrode bei Zusatz einer Spur von einem Gifte ist ein ausgezeichneter Beweis für die Beteiligung von Sauerstoff an dem Vorgange $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$.

Es wurden noch einige weitere Versuche angestellt, um den Einfluss von Quecksilbercyanidzusätzen auf diejenige Spannung und diejenige Stromstärke, bei welchen eine $^1/_{25}$-norm. Natriumthiosulfatlösung in drei Minuten sauer wird, zu ermitteln. Hierbei wurde Methylorange als Indikator verwendet. Das Verfahren war genau dasselbe wie auf Seite 660—664 beschrieben, wo es sich um die Einflüsse von Kupfernitrat- und Jodkaliumzusätzen handelte. Die Resultate waren:

$Hg(CN)_2$-Konzentration	π beim Sauerwerden der Lösung	Stromstärke beim Sauerwerden der Lösung
$\frac{m}{\infty}$	— 1·04 Volt	$\frac{2\cdot5 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}}$
$\frac{m}{10000}$	— 1·20 Volt (ungef.)	$\frac{2\cdot5 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}}$
$\frac{m}{1000}$	— 1·25 „ „	$\frac{5\cdot0 \text{ Milliamp.}}{\text{qcm}}$

Die Wirkung des Giftes ist wieder, dass bei gleicher Stromstärke die Spannung höher ist, als ohne Gift.

IX.

Untersuchung des Elektrodenvorganges mit Hilfe der Lutherschen Schichtenelektroden.

a. Erklärung.

Die verschiedenen Erscheinungen, welche im Laufe dieser Untersuchung beobachtet wurden, führten zur Überzeugung, dass der Vorgang an einer platinierten, in Natriumthiosulfatlösung anodisch polarisierten Elektrode nicht in einer direkten Entladung des Thiosulfations bestand, sondern dass Sauerstoff, welcher von der Entladung des O''- oder OH'-Ions herrührte, an der Reaktion beteiligt war.

Herr Dr. Luther war so freundlich, mich auf eine andere Methode zur Bestätigung dieser Theorie aufmerksam zu machen. Dieselbe gründet sich auf Folgerungen aus der Arbeit des Herrn Dr. Cottrell: „Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem[1]). Sie beruht auf der Messung des Reststromes, welcher von

[1]) Cottrell, Diese Zeitschr. 42, 385 (1903).

der Diffusion in der Lösung eines Ions herrührt, dessen Konzentration an der Elektrode infolge der Einschaltung einer angemessenen E. K. verändert worden ist. Nach genügend langer Zeit wird sich ein stationärer Zustand zwischen der Wirkung der Elektrolyse und der Diffusion einstellen. Dieser stationäre Zustand ist zuerst von Solomon[1]) benutzt worden und wurde dann weiter von Cottrell[2]) zur Entwicklung der Theorie der linearen Diffusion (als Zeitfunktion) in galvanischen Ketten verwendet.

Die Methode kann, wie Herr Dr. Luther vorschlug, auch zum Studium von Elektrodenvorgängen Verwendung finden, denn anstatt die Diffusion als Zeitfunktion im stationären Zustand zu messen, können wir durch Veränderung aller veränderlichen Konzentrationen und Beobachtung des Einflusses auf den Strom, einige Kenntnis über den Stoff, welcher tatsächlich an der Elektrode verschwindet, erlangen. Mit Konzentrationsänderungen des tatsächlich an den Elektroden verschwindenden Ions müssen demnach Stromänderungen in bestimmten Verhältnissen stattfinden. Wo der Elektrodenvorgang die Diffusion übertrifft, muss eine Erschöpfung des Ions eintreten, und bei konstant bleibendem Strom muss die Spannung schnell anwachsen. Für den an der Elektrode stattfindenden Vorgang ist dieser Teil der Potentialstromkurve charakteristisch[3]). Bei gleicher Spannung muss hier mit zunehmender Konzentration des verbrauchten Stoffes oder mit abnehmender Schichtdicke der Strom zunehmen. Ändert sich also der Strom in diesem Teil der Kurve gleichzeitig mit der Konzentrationsänderung irgend eines Stoffes, so kann man daraus schliessen, dass dieser Stoff an dem Elektrodenvorgang direkt beteiligt ist. Diese Messungen müssen unter genau denselben Bedingungen ausgeführt werden. Zu diesen Bedingungen gehören: 1. dass die Diffusionssäule konstant bleiben muss, 2. dass die Elektrodenbedingungen in den verschiedenen Versuchen gleich sein müssen, und 3. dass ein Überschuss eines indifferenten Elektrolyten vorhanden sein muss, wie Cottrell gezeigt hat[4]).

Es wird notwendig sein, die verschiedenen Formeln, welche auf den vorliegenden Fall anwendbar sind, anzugeben.

Bedeutet S_0 die Substanzmenge in Grammen, welche pro Sekunde durch die Elektrolyse eine Umwandlung erfährt, und I die Stromstärke,

---

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 55 (1897); **25**, 366 (1898).

[2]) Loc. cit.

[3]) Dieser Teil der Kurve wird als i_{limes} (abgekürzt i_{lim}) bezeichnet, und nur aus diesem werden die Schlüsse gezogen.

[4]) Cottrell, loc. cit S. 387.

welche notwendig ist, die Spannung E konstant zu halten, dann ist:

$$S_0 = \frac{I}{nFq}, \tag{1}$$

wo q den Querschnitt der Diffusionssäule darstellt. Wenn A die gelöste Substanz ist, welche durch die Diffusionssäule hindurchdiffundiert, so ist:

$$\frac{dA}{dt} = S_0 = \frac{I}{nFq}, \tag{2}$$

$\frac{dA}{dt}$ ist aber durch die Stefansche Formel[1]) gegeben:

$$\frac{dA}{dt} = (c_0 - c_1)\frac{k}{L}(1 + 2e^{-2} + 2e^{-4t} + \cdots). \tag{3}$$

Hierin bedeuten t die Zeit, c_0 die konstante Konzentration des diffundierenden Stoffes (ausserhalb der Schicht), c_1 die niedrigere Konzentration (in diesem Falle an der Elektrode), k die Diffusionskonstante der Substanz und L die Länge der Säule. Theoretisch wird erst zur Zeit $t = \infty$ der Faktor $(1 + 2e^{-2} \ldots) = 1$, was mit der Erreichung eines stationären Zustandes gleichbedeutend ist. Nehmen wir diesen Wert des Faktors an und substituieren den Wert von $\frac{dA}{dt}$ aus Gleichung (1) in Gleichung (3), so ergibt sich:

$$I = nFq\frac{q}{L}(c_0 - c_1).$$

Der stationäre Zustand, für welchen dieser Wert von I gilt, wird in gut leitenden Elektrolyten und einer Diffusionssäule von 1 mm praktisch in zehn Minuten erreicht, wie Cottrell gezeigt hat. Die Spannung π oder E wird durch die Nernstsche Formel gegeben.

b. Apparat und Methode.

Um den Elektrodenvorgang auf diese Weise und unter den wesentlichen, eben angeführten Bedingungen zu messen, wurde folgender Apparat verwendet, der in Fig. 8 abgebildet ist.

An ein 3 cm langes und 0·4 cm breites, sehr dünnes Platinblech A wurden an beiden Enden je ein kurzer Platindraht angelötet und einer von diesen wurde leitend in das untere Ende einer 1 cm Durchmesser besitzenden Glasröhre eingeschmolzen. Die Elektrode konnte nach oben gebogen und flach gegen die Glasröhre gedrückt werden, in welcher Lage sie, wie die Fig. 8a zeigt, durch ein den zweiten Platindraht und die Röhre umspannendes Gummiband festgehalten wurde. Die Elektrode

---

[1]) Wiener Sitzungsberichte **77**, 371,

wurde platiniert, hierauf zunächst in Schwefelsäure kathodisch polarisiert, um die Platinsalze zu reduzieren, dann anodisch, um andere Metalle zu entfernen, und schliesslich wieder kathodisch in sehr verdünnter metallfreier Säure. Nach öfterm, gründlichem Abspülen mit wiederholt destilliertem Wasser wurde die Elektrode mit Hilfe eines befeuchteten Streifens Pergamentpapier *B*, welcher eine Kleinigkeit breiter war, als die Elektrode, und eine Länge besass, welche einige Male so gross war, als der Umfang der Glasröhre, sorgfältig fest gegen letztere gepresst. Alle Luftblasen wurden entfernt, und es wurde darauf geachtet, dass das Platinmohr durch seitliche Bewegung keine Beschädigung erfuhr. Die Enden des fest angezogenen Pergamentpapiers wurden durch eine Klammer *c* festgehalten. Letztere bestand aus zwei dünnen Glasstäben, welche durch je ein Gummiband über den beiden Enden parallel und dicht zusammengehalten wurden. Die Platindrähte, welche über das Pergament hinausragten, ebenso wie sämtliche Ränder des Papiers und das Gummiband wurden mit Paraffin überzogen. Um gut übeinstimmende Messungen ausführen zu können, war es, wie sich herausstellte, notwendig, jede Konvektion, wie gering sie immer sein mochte — mit Hilfe eines Paraffinüberzuges — zu vermeiden, so dass nur die Diffusion durch das Papier hindurch übrig blieb. Die Ausserachtlassung dieser scheinbar überflüssigen Vorsichtsmassregel verursachte anfänglich viel Mühe.

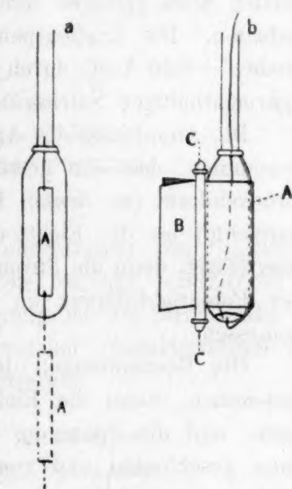


Fig. 8.

Die Elektrode wurde auf diese Weise vor jedem Versuch vorbereitet. Das Pergamentpapier wurde mit einer Mikrometerschraube auf seine Gleichmässigkeit geprüft. Es war ungefähr 0·1 mm dick. Durch Verwendung von zwei oder drei übereinander gelegten Streifen konnte die Länge der Diffusionssäule in entsprechender Weise vergrössert werden. Die Lösung ausserhalb dieser „Schicht" wurde durch lebhaftes Umrühren bei konstanter Konzentration erhalten. Die gemessene Diffusion war daher nur diejenige, welche innerhalb der Schicht, d. h. der Zone von 0·1, 0·2 oder 0·3 mm, stattfand. Auf diese Weise waren die beiden ersten wesentlichen Bedingungen erfüllt, nämlich gleiche Elektrodenbedingungen und Konstanz der Diffusionssäule. Die noch übrig bleibende wesentliche Bedingung, der Überschuss eines indifferenten

Elektrolyten, wurde durch die Gegenwart eines Überschusses von Natriumsulfat in der Lösung, und zwar immer in derselben Konzentration erfüllt.

Die Kathode bestand aus einem grossen Stück platinierten Platinblechs. Beide Seiten des H-förmigen Gefässes wurden mit der Natriumthiosulfatlösung[1]) gefüllt. Die beiden Räume waren durch ein poröses Tondiaphragma getrennt. Die Elektroden wurden von einem gut passenden Kork getragen und auf diese Weise immer in derselben Lage gehalten. Die Anodenspannung wurde gegen eine Kalomelnormalelektrode (— 0·56 Volt) durch einen kurzen Heber gemessen, welcher mit agar-agarhaltiger Natriumsulfatlösung gefüllt war.

Die Anordnung des Apparates war gleich derjenigen in Fig. 1, ausgenommen, dass die gewünschte E. K. durch Abzweigung von einem Brückendraht (an dessen Enden eine Potentialdifferenz von zwei Volt herrschte) an die Elektrode angelegt wurde. Das Galvanometer war überflüssig, denn die Stromstärke wurde, wie vorher, durch Bestimmung der Potentialdifferenz an den Enden eines 1000 Ohm-Widerstandes gemessen.

Die Bestimmungen der Zersetzungsspannungen wurden erst vorgenommen, wenn die Elektrode einige Zeit in der Lösung gestanden hatte, und die Spannung konstant geworden war. Der Strom wurde dann geschlossen und von Zeit zu Zeit Anodenspannung und Stromstärke gemessen. Nachdem diese konstant geworden waren, was gewöhnlich im Laufe von ungefähr zehn Minuten eintrat, wurde die E. K. durch entsprechende Verschiebung des Schleifkontaktes auf der Brücke vergrössert. Der Strom wurde während des ganzen Versuches nicht unterbrochen, und es wurde sorgfältig darauf geachtet, dass alle Bedingungen, wie Dauer der Polarisation usw. in allen Versuchen annähernd die gleichen waren. Nach vieler Mühe am Anfang, welche, wie ein Zufall zeigte, hauptsächlich durch die Folgen ungenügender Paraffinierung verursacht wurden, wurden gut übereinstimmende Resultate erzielt.

c. Experimentelle Resultate.

Auf diese Weise wurden die Wirkungen von Änderungen der Schichtdicke und der Natriumthiosulfatkonzentration ebenso wie die Einflüsse von Zusätzen von Natronlauge, Jodkalium und Quecksilber-

---

[1]) In den ersten Versuchen wurden Thiosulfat-Tetrathionatgemische verwendet, da sich aber die gleichen Resultate ergaben, wie in reinen Thiosulfatlösungen, so wurde später von dem Tetrathionatzusatz abgesehen.

cyanid untersucht. Die Resultate ergeben sich aus Figg. 9—12. Die Abszissen bedeuten die Spannung der Anode (absolut nach Subtraktion von $-0{\cdot}56$ Volt), die Ordinaten die Stromstärken in mm (1 mm = $2{\cdot}0 \times 10^{-6}$ Amp.). Die Thiosulfatkonzentration ist am Ende jeder Kurve angegeben ($^1/_{10}$-norm., $^1/_{20}$-norm. usw.). die Anzahl der Schichten, (resp. die Schichtdicke) durch die römischen Zahlen I, II und III.

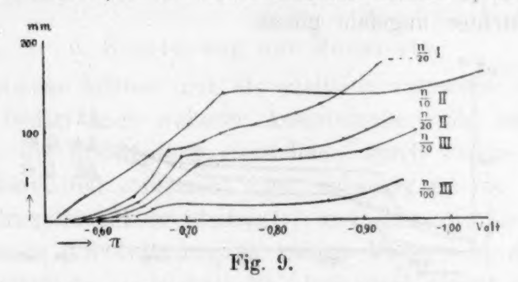


Fig. 9.

1. Die Wirkung der Änderung der Konzentration von $^1/_{100}$-norm. auf $^1/_{20}$-norm. und von $^1/_{20}$-norm. auf $^1/_{10}$-norm. $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ ist in Fig. 9 angegeben. Bei der gleichen Spannung ist die Stromstärke in dem horizontalen Teil der Kurve (i_{lim}), welcher ckarakteristisch ist, nahezu proportional der Thiosulfationkonzentration.

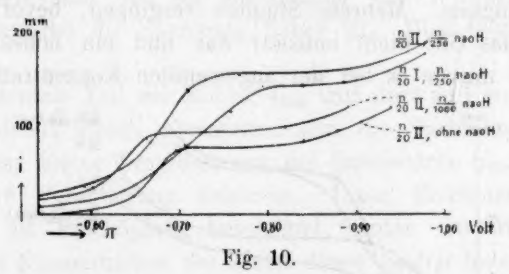


Fig. 10.

2. In $^1/_{20}$-norm. Natriumthiosulfatlösungen hat die Vergrösserung der Schichtdicke von I auf II oder III keinen bedeutenden Einfluss auf i_{lim}, vgl. Fig. 9. In $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösungen sinkt i_{lim} auf die Hälfte, wenn die Schichtenzahl von 1 auf 3 steigt, Fig. 12. Eine Abweichung von der Konzentrationsproportionalität ist in dem Strom in $^1/_{20}$-norm. und $^1/_{100}$-norm. Lösung mit einer Schicht bemerkbar. In $^1/_{100}$-norm. Lösung mit drei Schichten ist i_{lim} nahezu gleich $^1/_5$ seines Wertes in $^1/_{20}$-norm. Lösung (mit drei Schichten), Fig. 9.

3. Zusatz von genügend Natronlauge[1]), um die Lösung in bezug

[1]) Die Elektrolyse wurde erst begonnen, wenn die Anfangsspannung einen konstanten Wert erreicht hatte. Zusatz von Natronlauge verminderte dieselbe, wie bereits erwähnt worden ist, bis um 0·15 Volt.

auf letztere $^1/_{1000}$-norm. zu machen, brachte unter sonst gleichen Bedingungen in $^1/_{20}$-norm. Natriumthiosulfatlösung eine beträchtliche Vergrösserung von i_{llm} (mit zwei Schichten) hervor, Fig. 10. $^1/_{250}$-norm. Natronlauge verdoppelte den Wert von i_{llm}, hatte also denselben Erfolg wie eine Verdopplung der Thiosulfatkonzentration. Mit $^1/_{250}$-norm. Natronlauge und $^1/_{20}$-norm. Natriumthiosulfatlösung ist i_{llm} mit einer und mit zwei Schichten ungefähr gleich.

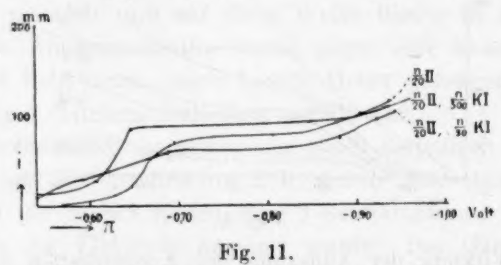


Fig. 11.

4. Zusatz von festem Jodkalium in den Konzentrationen $^1/_{500}$-norm. bis $^1/_{50}$-norm. zu der $^1/_{20}$-norm. Natriumthiosulfatlösung hatte fast keinen Einfluss auf i_{llm}, vgl. Fig. 11.

5. Auf Zusatz von Quecksilbercyanidlösung sank die Anfangsspannung sehr langsam. Mehrere Stunden vergingen, bevor sie konstant wurde. Da das Gift nicht ionisiert war und ein hohes Molekulargewicht hat, so musste es bei der angewandten Konzentration (ungefähr

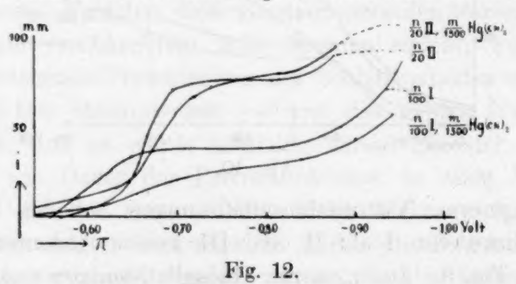


Fig. 12.

$^1/_{1500}$-molar.) sehr langsam durch die Schicht diffundieren[1]). Aus diesem Grunde wurde eine relativ grosse Konzentration angewendet und auch nur eine einzige Schicht, welche einen ausgesprochen horizontalen Teil — i_{llm} — nur in verdünntern Natriumthiosulfatlösungen gab.

In Fig. 12 ist die Wirkung von $^1/_{1500}$-molar. Quecksilbercyanidlösung in $^1/_{100}$-norm. Natriumthiosulfatlösung angegeben. Der Versuch

[1]) Die Elektrode und das Papier wurden nicht mit der $Na_2S_2O_3 + Hg(CN)_2$-Lösung befeuchtet, bevor sie in dieselbe eingetaucht wurden, da ein derartiges Verfahren ungleiche Elektrodenbedingungen verursacht hätte.

ohne Gift wurde wiederholt, und die Übereinstimmung war eine gute. $^1/_{1500}$-molare Quecksilbercyanidlösung verminderte i_{lim} merklich und hatte im allgemeinen die Tendenz, die Kurve flacher zu gestalten. Die gleiche Quecksilberkonzentration hatte ungefähr dieselbe Wirkung in $^1/_{20}$-norm. Natriumthiosulfatlösung, d. h. sie gestaltete die Kurve flacher, aber veränderte i_{lim} kaum.

d. Erörterung der Resultate.

Die Ergebnisse können nur als qualitativ betrachtet werden, und die Methode bedarf noch weiterer Ausarbeitung. Sie zeigten jedoch deutlich, dass die Erschöpfung eines Ions, durch welche der als i_{lim} bezeichnete Kurventeil verursacht wird, abhängig ist von der Thiosulfat- und Hydroxylionenkonzentration[1]), und dass die Lage von i_{lim}, wenn nicht seine Ausdehnung in hohem Masse von der Diffusion, d. h. der Schichtdicke unabhängig ist. Jodkalium nimmt an dem Elektrodenprozess nicht Teil, wenigstens nicht direkt. Da das auf Thiosulfat wirksame Trijodion in alkalischer Lösung nicht gebildet wird, macht sich seine Wirkung auf den Vorgang nur in saurer Lösung geltend, so dass es keine Veränderung von i_{lim} hervorrufen kann.

Quecksilbercyanid hat im allgemeinen die Wirkung, dass bei gleicher Stromstärke die Spannung höher ist. Dies bestätigt frühere Versuche.

Der horizontale Teil der Kurve, i_{lim} tritt dort auf, wo die Mengen der beiden Ionen, deren Konzentrationen die Spannung bestimmen, durch eine sehr kleine Vergrösserung der Stromstärke (i_{Strom}) eine sehr grosse relative Veränderung erfahren. Diese Erscheinung (die in diesem Falle als Erschöpfung bezeichnet worden ist) tritt dann ein, wenn sich die Konzentration des einen dieser beiden Ionen dem Werte Null nähert.

Die Resultate können daher folgendermassen erhlärt werden: i_{lim} stellt die Erschöpfung nicht des Thiosulfations, sondern eines andern, in sehr geringer Konzentration vorhandenen Ions dar. Wenn wir z. B. annehmen, dass an der Elektrode die Reaktion:

$$2S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 = S_4O_6'' + O'' \tag{A}$$

stattfindet, und dass das O-Ion „erschöpft wird“, so würde sich folgendes ergeben.

[1]) Dies erforderte natürlich, dass die Thiosulfatlösung etwas alkalisch sein musste. Erst nach Anstellung dieser Betrachtung wurden die Natriumthiosulfatlösungen geprüft, wobei sie sich tatsächlich als alkalisch erwiesen.

In der Fig. 13 sei c_1 die Thiosulfaltionkonzentration an der Elektrode, c_0 dieselbe in der Lösung und L die Schichtdicke. Infolge der Reaktion A, und da $O'' + 2F = {}^1/_2\, O_2$ ist, wird in allen stationären Zuständen (da i dann konstant ist):

$$i = \text{konst.} = + \frac{d\,O_2^{1/2}}{dt} = - \frac{d\,O''}{dt} = k\,C^2_{1 S_2O_3} . C^{1/2}_{O_2}$$

$$C^2_{1(S_2O_3'')} . C^{1/2}_{O_2} = K. \tag{1}$$

Ferner ist die Polarisation der Elektrode gegeben durch:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2E} \ln \frac{O_2^{1/2}}{O''} \tag{2}$$

und die Stromstärke i durch die Gleichung:

$$i = nFk\,\frac{q}{L}\,(c_0 - c_1) \tag{3}$$

wo n, F, k und q dieselbe Bedeutung haben, wie auf Seite 696. In diesem Falle ist: $\quad nFkq = \text{konst.}$

Es wird dann bei einer konstanten Spannung, d. h. im Falle eines stationären Zustandes und selbst in $i_{\lim}$, wo das O'' erschöpft ist

$$\ln \frac{O_2^{1/2}}{O''} = \text{konst.}$$

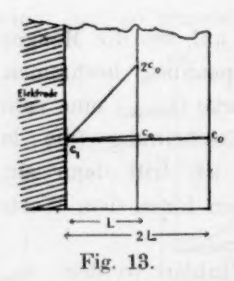


Fig. 13.

sein. Infolge der Reaktion A und nach Gleichung (1) ist, bei konstanter Spannung — selbst wenn sich O'' dem Werte Null nähert — c_1^2 und daher c_1 konstant. Daher wächst $i_{\lim}$ (gegeben durch Gleichung 3) bei konstanter Spannung mit der Vergrösserung der Konzentration c_0 (da c_1 konstant ist). Wenn nun $2c_0$ die doppelte Konzentration von c_0 und $2L$ die doppelte Schichtdicke darstellen, so ergeben sich die resp. Einflüsse einer Verdopplung von c_0 oder von L auf $i_{\lim}$ — da $nFkq$ = konst. ist — folgendermassen:

$$i_{\lim\,2c_0} - i_{\lim\,c_0} = \text{konst.} \left(\frac{2c_0 - c_1}{L} - \frac{c_0 - c_1}{L}\right) = \text{konst.}\,\frac{c_0}{L} \tag{4}$$

und:

$$i_{\lim\,L} - i_{\lim\,2L} = \text{konst.} \left(\frac{c_0 - c_1}{L} - \frac{c_0 - c_1}{2L}\right) = \text{konst.}\,{}^1/_2\,\frac{c_0 - c_1}{L}. \tag{5}$$

$i_{\lim\,L}$ und $i_{\lim\,2L}$ differieren daher um ${}^1/_2\,\frac{c_0 - c_1}{L}$. Solange deshalb $c_0 - c_1$ im Vergleiche zu c_0 klein ist, Fig. 13, d. h. solange keine Erschöpfung

des Thiosulfations eintritt, wird eine Änderung von L verhältnismässig wenig Einfluss auf $i_{\lim}$ ausüben, d. h. die Diffusion wird in Lösungen von mittlerer Thiosulfatkonzentration ein vernachlässigbarer Faktor sein, wie auch gefunden wurde. Wenn aber der Elektrodenvorgang direkt wäre, d. h. in einer Entladung des Thiosulfations bestünde, so müsste in $i_{\lim}$ (Erschöpfung) $c_1 = 0$ werden, und die rechte Seite von Gleichung (4) bliebe unverändert, während die rechte Seite von Gleichung (5) gleich $\frac{1}{2}\frac{c_0}{L}\cdot$(konst.) würde. Bei allen Konzentrationen muss daher die Verdopplung der Schichtdicke halb so viel Einfluss auf $i_{\lim}$ ausüben, als die Verminderung der Thiosulfationkonzentration auf die Hälfte. Da diese Forderung nicht erfüllt ist, vergl. Fig. 9, so ist es sicher, dass der Elektrodenvorgang nicht in einer direkten Entladung und Vereinigung zweier Thiosulfationen besteht.

X.

Potentialmessungen in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen.

Es wird erinnerlich sein, dass in der Oxydationsreihe der Schwefelsäuren die Thioschwefelsäure in demselben Verhältnis zur Tetrathionsäure steht, wie die Schwefelsäure zur Überschwefelsäure. Des weiteren haben sich im Laufe dieser Arbeit Anzeichen dafür ergeben, dass die Tetrathionsäure in Wirklichkeit ein Wasserstoffsuperoxydderivat der Thioschwefelsäure ist, für welche Klasse von Säuren vorher der Name „Supersäuren“ vorgeschlagen worden ist[1]).

Diese Säuregattungen gehören zu den von Fredenhagen[2]) als Übersäuren bezeichneten. Er teilt dieselben nach den beiden folgenden Entstehungsweisen in zwei Klassen ein:

$$\text{I. } S'' + F = S'$$

$$\text{II. } 2S'' + 2F = (S_2)''.$$

Die entsprechenden Spannungen werden durch die Formeln gegeben:

$$\text{I. } \pi = A + RT \ln \frac{C_{S''}}{C_{S'}}$$

---

[1]) Es sei besonders auf die Hydrolyse von Natriumtetrathionat hingewiesen, ebenso wie auf die Möglichkeit, dass die Nablsche Reaktion umkehrbar ist (S. 677). Die neuerdings veröffentlichte Untersuchung von Wildstätter (Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1831), welcher gefunden hat, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfat in alkalischer Lösung Trithionat gebildet wird, unterstützt diese Ansicht ebenso wie die Hydrolyse von Tetrathionat.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 29, 446 (1902).

$$\text{II. } \pi = A + \frac{RT}{2} \ln \frac{(C_{S''})^2}{C_{(S_2)''}}.$$

Nur die erste dieser beiden Formeln ist von **Fredenhagen** durch Messungen an Manganat-Permanganatgemischen bestätigt worden. Die Säuren, welche hier Supersäuren genannt worden sind, und zu welchem auch das Wasserstoffsuperoxyd[1]) gehört, müssen in die zweite Klasse eingereiht werden.

Fredenhagen[2]) versuchte, die Formel durch eine Reihe von Messungen an Sulfat-Persulfatgemischen auch für die zweite Klasse zu bestätigen. Es gelang ihm jedoch nicht, eine bestimmte Spannung zu erhalten, da, wie er gezeigt hat, die gemessene Spannung diejenige der Gasbeladung und nicht die des Oxydationsmittels ist. Die Bedingungen sind, wie jetzt auseinandergesetzt werden soll, in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen günstiger; Abweichungen von der **Pelerschen** Formel sind aber auch hier vorhanden.

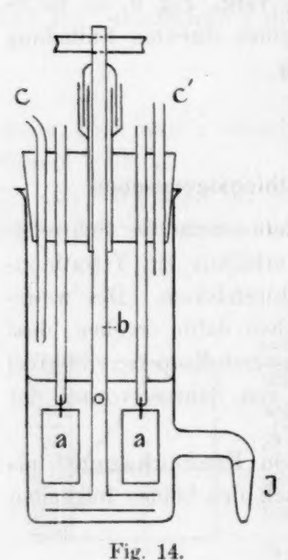


Fig. 14.

b. Methode und Apparat.

Die Spannungsmessungen wurden nach der Kompensationsmethode mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument, gegen eine Kalomel-Normalelektrode ausgeführt. Die Elektrodengefässe waren wie in Fig. 14 abgebildet. Sie enthielten zwei Elektroden *aa*, von blankem und platiniertem Platin, und einen kleinen **Lutherschen** Rührer *b*, welcher in einem Quecksilberverschluss rotierte. Durch den Kork führten ausserdem zwei kleine Röhren *c*, *c'*

---

[1]) Im Falle des Wasserstoffsuperoxyds ist der Vorgang:

$$2\,O'' + 2\,F = O' - O''.$$

Durch das Vorhergehende wird die Vermutung nahe gelegt, dass die andern Säuren dieser Klasse, besonders die Schwefelsäuren, ebenfalls ein Sauerstoffdoppelmolekül enthalten, gerade so wie Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat. Der Tetrathionsäure käme hiernach etwa die Konstitutionsformel zu:

```
         SH
        /
O —— S
|       \\\
|         O2
|         O2
|       ///
O —— S
        \
         SH
```

[2]) Loc. cit. S. 448.

zur Einführung von Lösungen oder Gasen. Die Heber waren kurz, wegen der geringen Leitfähigkeit verdünnter Lösungen. Sie waren zugespitzt und teilweise mit einer starken ($1-1^1/_2$prozentigen) Lösung von Agar-Agar in der zu messenden Salzlösung gefüllt, *d*. Wenn das Agar-Agar erstarrte, war der Heber wirksam verschlossen, so dass keine Lösung auslaufen konnte. Durch Eintauchen des Hebers in reine Natriumthiosulfatlösung wurde eine gut leitende Verbindung mit der Normalelektrode hergestellt. Die Elektroden wurden gereinigt, ausgeglüht und eine davon platiniert und nochmals gewaschen. Dann wurden beide in verdünnter Säure mit Wasserstoff beladen, mit wiederholt destilliertem Wasser gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Lösungen wurden in den angegebenen Konzentrationen durch Auflösen von reinem, umkristallisiertem Natriumthiosulfat und Natriumtetrathionat in mehrfach destilliertem Wasser hergestellt. Drei von den Gefässen mit ihren Elektroden waren gleichzeitig in Gebrauch. In jedem waren ungefähr 30 ccm Lösung, welche in den folgenden Verhältnissen zusammengesetzt waren:

$$\frac{(Na_2S_2O_3)^2}{Na_2S_4O_6}; \quad I = \frac{(12\cdot5)^2 \text{ ccm}}{17\cdot36 \text{ ccm}} = \frac{90}{10},$$

$$II = \frac{5^2 \text{ ccm}}{25 \text{ ccm}} = \frac{50}{50}, \quad III = \frac{(1\cdot76)^2 \text{ ccm}}{28 \text{ ccm}} = \frac{10}{90}.$$

c. Resultate.

Wirkung von Konzentrationsänderungen, von Giftzusätzen und des Umrührens auf die Spannung von Thiosulfat-Tetrathionatlösungen.

Die ersten Messungen wurden mit Gemischen von $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung ($12\cdot4$ g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ pro Liter) und $^1/_{20}$-norm. Tetrathionatlösung ($13\cdot5$ g pro Liter) in den obigen Verhältnissen ausgeführt. Die Änderung der Spannung an den platinierten Elektroden mit der Änderung der relativen Konzentration und der Veränderung der andern Bedingungen, wird durch Fig. 15 dargestellt. Die Abszissen bedeuten Stunden, die Ordinaten die Spannung der Lösung gegen eine Kalomel-Normalelektrode (nach Ostwald).

Da die Elektroden mehrere Stunden in der Luft gestanden hatten, war der von ihnen okkludierte Sauerstoff im Gleichgewicht mit dem Luftsauerstoff (von $^1/_5$ Atmosphäre). Die Spannung und der Sauerstoffdruck an der Elektrode sanken, wie zu erwarten war, langsam, bis nach zwei Stunden (bei *A*) ein konstanter Wert erreicht war. Die Spannung bei diesem Punkte und die nach der Peterschen Formel ohne Rücksichtnahme auf den Dissoziationsgrad berechneten Konstanten waren:

	$\frac{(\text{ccm } Na_2S_2O_3)^2}{\text{ccm } Na_2S_4O_6}$	Spannung	Konstante
I.	$\frac{90}{10}$	— 0·601	— 0·6294
II.	$\frac{50}{50}$	— 0·628	— 0·6280
III.	$\frac{10}{90}$	— 0·652	— 0·6240

Die Elektroden wurden nun alle gleichzeitig eine halbe Minute lang mit einer Stromstärke $D_k = \frac{0{\cdot}15 \text{ Milliampère}}{\text{qcm}}$ kathodisch polarisiert. Sie erwiesen sich als etwas polarisierbar, kehrten aber schnell nahezu zu ihrem frühern konstanten Potential zurück, dadurch zeigend, dass in Wirklichkeit ein stationärer Zustand vorhanden war.

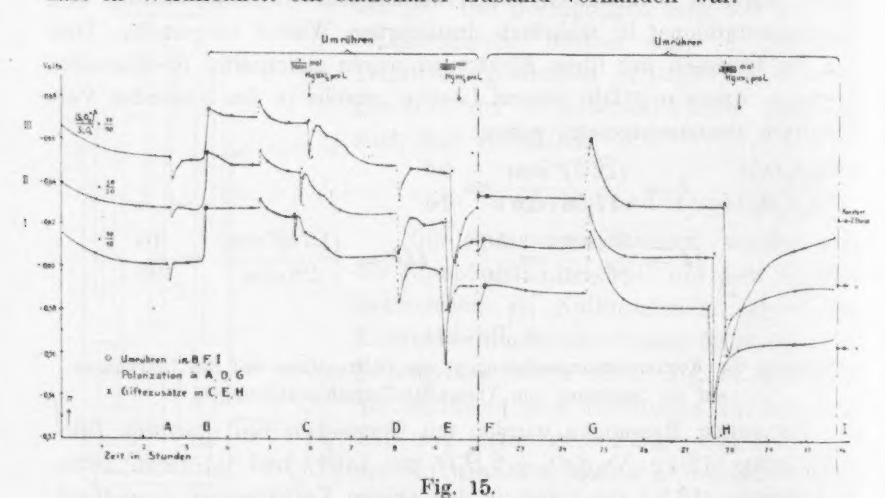


Fig. 15.

Dass einer der hier in Betracht kommenden Vorgänge eine Diffusion in der Lösung ist, wird durch den Umstand bewiesen, dass alle Spannungen augenblicklich und in nahezu gleichem Masse stiegen, sobald die Lösungen umgerührt wurden (B). Der Faktor des stationären Zustandes, welcher hier beeinflusst wird, muss von einem oder mehrern Stoffen herrühren, welche in geringer Konzentration vorhanden sind, sonst konnte keine „Verarmung" oder lokale Konzentrationsänderung stattgefunden haben, denn es spielte sich kein schneller Vorgang an der Elektrode ab. Thiosulfat- und Tetrathionationen waren in zu grosser Konzentration vorhanden, als dass sie durch einen — notwendigerweise langsamen — Elektrodenvorgang teilweise erschöpft werden konnten. Ausserdem war die Erreichung des stationären Zustandes in

der gut umgerührten Lösung keine momentane, sondern sie erforderte eine halbe Stunde Zeit, wie die beiden obern Kurven $\frac{5\,(S_2O_3'')^2}{5\,S_4O_6''}$ und $\frac{1}{9}$ (II und III) zeigen. Wenn der stationäre Zustand einzig auf Ionenkonzentrationen zurückzuführen wäre, müsste er sich augenblicklich einstellen; oder wenn Hydrolyse (z. B. unter Bildung von HS_2O_3-Ion) ins Spiel käme, müsste eine Verschiebung des stationären Zustandes schnell kompensiert werden. Es folgt daher, dass die Spannung von Thiosulfat-Tetrathionatgemischen nicht das Resultat eines direkten Ladungsaustausches ist. Die Erscheinungen können jedoch durch die Diffusion eines gelösten, in geringer Konzentration vorhandenen Gases, z. B. von Sauerstoff, erklärt werden. Denn wenn Sauerstoff in dem Elektrodenvorgange verbraucht wird, musste der stationäre Zustand auf eine stationäre Verteilung des Sauerstoffs zwischen Elektrode—Lösung—Luft beruhen, und wenn dieses Verteilungsgleichgewicht durch Rühren indirekt gestört wurde, musste es eine Zeitlang dauern, bis dasselbe wieder hergestellt war, was auch der Fall war.

Die Elektroden wurden jetzt wieder, mit derselben Stromstärke, wie vorher, aber anodisch polarisiert. Die Rückkehr in die Gegend der frühern Spannung war schnell, aber der konstante Wert war etwas verschieden — eine Kleinigkeit positiver. Dieser kleine Unterschied ist nach jeder Polarisation bemerkbar. Er beruht wahrscheinlich auf dem Umstande, dass die beiden Elektroden (der Strom ging von platiniertem zu blankem Platin) durch denselben Strom in verschiedenem Grade polarisiert wurden. Da die beiden Vorgänge also verschieden waren, war die Zusammensetzung der Lösung, vielleicht auch ihre Alkalinität etwas verändert.

In Hinsicht auf den bereits erwähnten Einfluss von Giften auf die Polarisation und die Spannung in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen, wurde ihr Einfluss hier weiter untersucht.

Unter fortwährendem Umrühren wurden 0·05 ccm $^1/_{50}$-norm. Quecksilbercyanidlösung zugefügt, so dass die Konzentration dieses Salzes ein Mol in 30000 Litern betrug. Die Spannung fiel augenblicklich (c) um 0·010 bis 0·015 Volt und erreichte fast ebenso schnell wieder ihren frühern Wert, wie in dem früher Seite 690 beschriebenen „Vergiftungsversuch“. Dieser Wert wurde jedoch nicht beibehalten. Im Gegenteil fand ein allmähliches Fallen der Spannung in allen drei Lösungen in ähnlicher Weise statt, und es verging über eine Stunde, bevor ein konstanter Wert erreicht wurde. Die Änderung betrug im ganzen ungefähr

0·020 Volt. Es wird nicht versucht werden, diese Erscheinung in der vorliegenden Arbeit vollständig aufzuklären[1]).

Das allmähliche Sinken der Spannung kann auf der Entwicklung der verzögernden Wirkung während einer Inkubationszeit beruhen, wie dies in andern Platinkatalysen von Bredig[2]) beobachtet worden ist. Es fand keine Fällung statt, noch war irgend eine andere Veränderung der Lösungen zu bemerken. Die Konzentration des Giftes ist ausserordentlich klein, besonders im Vergleich zu der Menge des Katalysators, welche hier relativ gross ist[3]). Eine erhebliche Änderung der Thiosulfat- oder Tetrathionatkonzentration infolge Bildung eines komplexen Ions steht völlig ausser Frage. Ausserdem würde ein komplexes Ion oder von der Zersetzung herrührendes Sulfidion kaum einen Einfluss auf die Spannung ausüben, d. h. es würde das Oxydationspotential kaum ändern.

Der weitere Verlauf der Kurven zeigt den Einfluss fortgesetzter Giftzusätze usw., *E, H.* Mit zunehmender Giftkonzentration wächst die Polarisierbarkeit beträchtlich, *D* und *G.*

Derselbe Polarisationsstrom wurde jedesmal während der Zeitdauer verwendet und die Spannungsmessung augenblicklich vorgenommen. Bei $Hg(CN)_2$-Zusätzen ist die Spannungsabnahme bis zu einem gewissen Grade dem Giftzusatz proportional, *E, H.* Die Rückkehr zu dem frühern Spannungswert ist auch mit zunehmender Giftkonzentration weniger schnell. Ein sehr kräftiges Argument zugunsten der Theorie, dass Sauerstoff eine sehr wichtige Rolle in der Hervorbringung der Spannung spielt, besteht in der Tatsache, dass mit wachsender Giftkonzentration die Empfindlichkeit der Elektrode gegen das Umrühren abnimmt (vergl. *F*), und bei einer Quecksilbercyanidkonzentration von einem Mol in 5000 Litern verursacht das Umrühren keinerlei Wirkung mehr auf die Spannung *I.* Der Sauerstoffvorgang an der Elektrode ist hier so langsam, dass Diffusion und Verteilungsgleichgewicht keine Rolle spielen. Die Kurven bleiben bis zum Ende von bilogarithmischem Charakter.

Die blanken Platinelektroden anderseits zeigten gar keine Regelmässigkeit. Sie wurden, wie bereits angeführt worden ist, in denselben

[1]) Der Verfasser beabsichtigt, die Untersuchung dieses Gegenstandes fortzusetzen, und glaubt, dass durch Spannungsmessungen an zweckmässig „vergifteten" Lösungen Licht auf die Frage der Platinvergiftung geworfen werden kann. Da man den Katalysator hier vollkommen in der Gewalt hat, und er nach Wunsch entfernbar ist, müsste es zum mindesten möglich sein, die Frage zu entscheiden, ob der Katasator (hier das Platinmohr) oder die Lösung selbst durch die Giftzusätze verändert werden.

[2]) Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 13 (1901).

[3]) Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 15 (1901).

Lösungen benutzt wie die platinierten und waren auch der gleichen Behandlung unterworfen worden, wie letztere. Ihr Verhalten war jedoch ein ganz regelloses, und die Potentialzeitkurven schnitten einander häufig. Im allgemeinen waren sie in viel höherm Masse polarisierbar, und die Wirkung von Giften war ausgesprochener. So verursachte z. B. ein Mol Quecksilbercyanid in 30000 Litern eine Spannungsabnahme von 0·08 Volt. Es ist klar, dass an blanken Platinelektroden die freie Energie des Vorganges $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ keineswegs messbar ist.

d. Wirkung der Veränderung der absoluten Konzentration.

Die Spannung eines Oxydationsmittels der zweiten Klasse, welches in der folgenden Weise wirkt:

$$\overset{m-}{S} + (m-n)F = \overset{n-}{S}$$

kann nach der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{(m-n)F} \ln C \frac{C_{\overset{m-}{S}}}{C_{\overset{n-}{S}}}$$

berechnet werden. C bedeutet hierin die Umwandlungskonstante des $\overset{m-}{S}$-Ions. Aus der Formel folgt, dass die Spannung eines Oxydationsmittels dieser Klasse nur von dem Konzentrationsverhältnis und nicht von der absoluten Konzentration abhängig ist.

Wenn der osmotische Druck der beiden Ionen gleich ist, nimmt die Formel die Gestalt an:

$$\pi = \frac{RT}{m-n} \ln C\text{[1]}.$$

Dieser Ausdruck gibt die Petersche Konstante A in der Formel auf Seite 703. Ihr Wert ist für eine gegebene Elektrode konstant, unabhängig von den relativen und absoluten Konzentrationen.

Die Spannungen von nicht umgerührten $^1/_{20}$-norm. Thiosulfat-Tetrathionatlösungen genügen der obigen Formel. Aber eine Veränderung der absoluten Konzentrationen unter Aufrechterhaltung des bestehenden Konzentrationsverhältnisses hat einen entschiedenen Einfluss auf die Spannungen von Thiosulfat-Tetrathionatlösungen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Die Abweichung der Konstante A, namentlich in den konzentriertern Lösungen kann vielleicht durch die verschiedenen Dissoziationsgrade

[1] Im Falle einer Ionengattung, wie $S_2O_3'' - S_4O_6''$ nimmt sie diese Gestalt an, wenn $\frac{(CS_2O_3'')}{CS_4O_6''} = 1$ ist.

$\frac{(\text{Konz. } Na_2S_2O_3)^2}{\text{Konz. } Na_2S_4O_6}$	$\frac{90}{10}$				$\frac{50}{50}$		$\frac{10}{90}$			
Absolute Konzentration der Bestandteile	$^1/_{20}$-molar		$^1/_5$-molar		$^1/_{20}$-molar	$^1/_5$-molar	$^1/_{20}$-molar		$^1/_5$-molar	
	π	A	π	A	π u. A	π u. A	π	A	π	A
Spannung am Anfange	−0·616	−0·644	−0·510	−0·538	−0·640	−0·555	−0·666	−0·638	−0·584	−0·55[illegible]
Konstante Spannung ohne Rühren	−0·601	−0·629	−0·510	−0·538	−0·628	−0·530	−0·652	−0·624	−0·592	−0·56[illegible]
Konstante Spannung während des Rührens	−0·628	−0·656	−0·535	−0·563	−0·648	−0·577	−0·670	−0·642	−0·617	−0·58[illegible]

erklärt werden, da die Dissoziation keineswegs vollständig ist. Sie beträgt z. B. bei $^1/_8$-norm. Thiosulfatlösung nicht mehr als 70%. Wegen des Mangels einer genauen Bestimmung der Dissoziation von Natriumtetrathionat kann der Einfluss der Dissoziation auf die Spannung nicht genau in Rechnung gezogen werden. Aus den Messungen von Hertlein von Kaliumtetrathionat und von Faktor[1]) von Natriumthiosulfat wäre jedoch zu schliessen, dass die Dissoziationsgrade von Natriumthiosulfat und Natriumtetrathionat bei gleichen Konzentrationen ziemlich gleich sind. Wenn dies der Fall ist, kann die Abnahme der Spannung mit zunehmender absoluter Konzentration (welche bis zu **0·090** Volt betrug) nicht der unvollständigen Dissoziation zugeschrieben werden. Denn in der Mischung von 12·5 ccm $^1/_5$-norm. Thiosulfatlösung mit 17·36 ccm $^1/_5$-norm. Tetrathionatlösung haben wir unter der Annahme einer Dissoziation von 75, resp. 70% das Verhältnis:

$$\frac{(Na_2S_2O_3)^2}{Na_2S_4O_6} = \frac{(12{\cdot}5\ \text{ccm} \times 0{\cdot}75)^2}{17{\cdot}36\ \text{ccm} \times 70} = \frac{\text{ca. } 88}{12} = \frac{73}{10} \text{ anstatt } \frac{90}{10}.$$

Die Konzentration des Tetrathionats ist daher relativ vergrössert, und die Spannung sollte daher negativer und nicht, wie dies tatsächlich der Fall ist, positiver sein. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die Spannungsabnahme auf die Reaktion:

$$2\,S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 + H_2O = S_4O_6'' + 2\,OH'$$

zurückzuführen ist. In den konzentriertern Lösungen wird die absolute Hydroxylionenkonzentration grösser sein, und da in diesem Falle die Spannung der Gasbeladung gemessen wird, muss die E. K. mit zunehmender Hydroxylionenkonzentration abnehmen[2]).

---

[1]) Pharmaz. Post **34, 769.**

[2]) Vergl. Fredenhagen, loc. cit. S. **450.**

e. Spannungen von Thiosulfat-Tetrathionatgemischen bei grössern Giftzusätzen.

Diese Tatsachen bestätigen die frühere Behauptung, dass die Spannungen von Thiosulfat-Tetrathionatgemischen kein Mass für einen direkten elektrischen Vorgang sind. Einen weitern Beweis hierfür liefern die folgenden Messungen in Gemischen von $^1/_{20}$-norm. Thiosulfat- und $^1/_{20}$-normaler Tetrathionatlösung in den vorher benutzten drei Verhältnissen. Sobald die Spannungen während des Rührens konstant geworden war, — die Werte stimmten mit den in den frühern Versuchen erhaltenen gut überein — wurde $^1/_{10}$-molare Quecksilbercyanidlösung 0·1—0·2 ccm-weise in Intervallen von ungefähr einer halben Stunde während zwei Stunden hinzugefügt. Die Lösungen waren am Ende dieser Zeit ungefähr $^1/_{600}$-molar in bezug auf Quecksilbercyanid[1]). Die Spannungen näherten sich allmählich, bis sie nach zwei Stunden, nach dem letzten Zusatz in allen drei Lösungen nahezu gleich waren:

Mischungen der $^1/_{20}$-norm. Lösungen $\frac{(S_2O_3'')^2}{S_4O_6''} =$	$\frac{90}{10}$	$\frac{50}{50}$	$\frac{10}{90}$
Spannung beim Rühren	— 0·624	— 0·646	— 0·670
Desgl. mit $Hg(CN)_2$ $^1/_{600}$-mol. pro Liter	— 0·570	— 0·574	— 0·578
„ „ „ $^1/_{500}$ „ „ „	— 0·565	— 0·570	— 0·560

Wenn mehr Quecksilbercyanid zugesetzt wurde, so dass seine Konzentration ein Mol in 500 Litern betrug, fiel die Spannung wieder bis um 0·025 Volt, kehrte aber nach andauerndem Rühren zu ihrem frühern Werte zurück. Bei Unterbrechung des Rührens war eher eine Zu- als eine Abnahme der Spannung zu bemerken, dieselbe fiel jedoch wieder langsam, sobald das Rühren fortgesetzt wurde. Obgleich die Erscheinungen nicht vollständig erklärt werden können, so sei hier doch bemerkt, dass überall, wo genügend Gift in der Lösung vorhanden ist, um die Geschwindigkeit sämtlicher Sauerstoff verbrauchender Vorgänge praktisch gleich Null zu machen, **die Spannung vollständig unabhängig von der Thiosulfat- und Tetrathionatkonzentration ist.** Die Spannungen sind annähernd gleich denjenigen von „reinen" Natriumthiosulfatlösungen in diesen Konzentrationen. Sie können jedoch von einem ganz andern Vorgange herrühren. Bestätigende Versuche wurden mit Mischungen von $^1/_{20}$-norm. Thiosulfat- und Tetrathionat- und von $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat- und Tetrathionatlösungen gemacht.

---

[1]) Die in diesen Versuchen benutzte Quecksilbercyanidlösung war ursprünglich $^1/_{10}$-molar gewesen. Durch langes Stehen hatte sie sich unbekannterweise zersetzt und war wahrscheinlich viel schwächer geworden, so dass die Konzentration jedenfalls kleiner als $^1/_{600}$-molar war.

In diesem Falle wurde eine neue Giftmenge immer erst dann zugefügt, wenn nach dem vorhergehenden Giftzusatz eine konstante Spannung erreicht worden war. Als die Lösungen ein Mol Quecksilbercyanid in 1700 Litern enthielten, hatten beide Gemische (aus $^1/_{10}$-norm. und aus $^1/_{20}$-norm. Lösungen) die gleiche Spannung — 0·555 Volt angenommen. Weitere Giftzusätze (0·1 ccm $^1/_{100}$-molares Quecksilbercyanid) erniedrigten die Spannung sofort um 0·020 Volt. Indessen war diese Änderung nur eine vorübergehende, und in beiden Lösungen kehrte die Spannung schnell wieder zu ihrem vorigen Wert zurück.

Um schliesslich zu zeigen, dass auch andere nichtdissoziierte Gifte die Spannung von Thiosulfat-Tetrathionatgemischen beeinflussten, wurde zu einem Gemisch von $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung und $^1/_{20}$-norm. Tetrathionatlösung in dem Verhältnis von ungefähr 50 : 50 genügend Brucinhydrochloridlösung in kleinen Mengen hinzugefügt, um die Giftkonzentration ungefähr 0·05-prozentig zu machen. Die Spannung fiel von — 0·662 auf — 0·620 Volt unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie bei Quecksilbercyanidzusatz beobachtet worden sind.

XI.

Der angenommene Mechanismus der elektrischen Oxydation von Thiosulfat und seine Übereinstimmung mit den beobachteten Erscheinungen.

Für den Mechanismus der Oxydation von Natriumthiosulfat liegen, wie schon bemerkt, nur die drei folgenden Möglichkeiten vor:

1. Es ist eine direkte elektrische Oxydation von Thiosulfation oder einem davon abgeleiteten Ion in der Lösung, z. B.:

$$2S_2O_3'' + 2F = S_4O_6''.$$

2. Die Elemente des Wassers sind an dem Vorgange beteiligt, und derselbe ist völlig indirekt. Hier oxydiert das primär entladene Ion das Thiosulfat- oder ähnliche Ion auf chemischem Wege, und das Elektrodenmetall wirkt katalytisch auf den Vorgang.

3. Es liegt eine Kombination dieser beiden Vorgänge vor, der Vorgang ist zum Teil direkt, zum Teil indirekt.

Die logische Schlussfolgerung aus den beobachteten und beschriebenen Erscheinungen ist, dass die Elemente des Wassers sicherlich an dem Elektrodenvorgange beteiligt sind. Dass letzterer ausschliesslich eine katalytisch beschleunigte Sauerstoffreaktion ist, wird durch den Umstand bewiesen, dass bei genügend grossem Giftzusatz zu Thiosulfat-Tetrathionatgemischen, um den Sauerstoffvorgang praktisch gleich Null

zu machen, auch der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ gleich Null wird, denn die Spannung wird dann unabhängig von den Konzentrationen dieser beiden Ionengattungen.

Wir müssen daher schliessen, dass 2 dem Mechanismus des Elektrodenvorganges am nächsten kommt, dass derselbe ausschliesslich in einer indirekten und katalytisch beschleunigten Oxydation mit Hilfe von Sauerstoff besteht. Der letztere stammt in den Spannungsmessungen aus der Luft, in den Elektrolysen entsteht er durch Entladung des OH'- oder O''-Ions. Der gebildete Sauerstoff wird dann wieder zu O''- oder OH-Ion reduziert, indem er Thiosulfation zu Tetrathionat oxydiert, welchen Vorgang das Platin der Elektrode katalytisch beeinflusst.

Die Erscheinungen können alle durch die Annahme des folgenden Vorganges, bei dessen Verfolgung die Dissoziationsgleichung des Wassers unablässig im Auge behalten werden muss, erklärt werden:

$$H_2O = H^{\cdot} + OH'. \qquad OH' = O'' + H^{\cdot}. \tag{A}$$

Bei Stromgang geht folgendes vor sich:

$$O'' + 2F \overrightarrow{=} {}^1/_2 O_2 \tag{B}$$

$$\leftarrow S_4O_6'' + O'' \underleftarrow{=} {}^1/_2 O_2 + 2S_2O_3'' \leftarrow. \tag{C}$$

Der Vorgang bildet daher einen Fall der „Übertragungskatalyse"[1], worin O'', bzw. O_2 den Katalysator darstellt. Es ist selbstverständlich, dass dieses Schema als für den Prozess in der Anode geltend zu betrachten ist. Die Pfeile deuten die Richtung an, in welcher sich der Vorgang abspielt, $\underleftarrow{(C)}$ z. B. von rechts nach links. Das Thiosulfation wandert zur Anode, wird daselbst durch Sauerstoff oxydiert, unter Bildung von Tetrathionation und O''-Ion, und letzteres wird durch Aufnahme von $2F$ sofort wieder zu Sauerstoff oxydiert. Da Natriumthiosulfatlösungen immer schwach alkalisch sind (die alkalische Reaktion rührt von der Oxydation durch den Luftsauerstoff her), so bleibt die Lösung so oder neutral, solange das Sauerstoffquantum (${}^1/_2 O_2$) in der Elektrode nicht diejenige Menge überschreitet, welche der Entladung **der Hälfte** des (nach Gleichung A), aus dem Hydroxylionenüberschuss ableitbaren Sauerstoffions entspricht. Denn wenn die Hälfte des in Natriumthiosulfatlösungen immer vorhandenen Sauerstoffions (welches von der Dissoziation des Hydroxylions herrührt) entladen wird, bleibt nach (A) ${}^1/_2 H^{\cdot}$ im Überschuss zurück und wird mit dem ebenfalls übrig-

[1]) Federlin, Diese Zeitschr. **41**, 565 (1902).

bleibenden $^1/_2\,OH'$ oder O'' eine gerade neutrale Lösung geben. Solange daher $\overleftarrow{(C)}$ bei dem entsprechenden Sauerstoffdruck ebenso schnell verläuft wie $\overrightarrow{(B)}$ bei Stromdurchgang, bleibt die Lösung alkalisch oder neutral. Wenn die Menge des angehäuften Sauerstoffs die Hälfte des aus dem Hydroxylionenüberschuss ableitbaren übertrifft, so bleibt Wasserstoffion im Überschuss zurück. Es tritt Bildung von HSO_3-Ion ein, und dieses wird nach:

$$HSO_3' + H_2O + 2F = SO_4'' + 3H^{\cdot}$$

unter Bildung von $3H^{\cdot}$ zu Sulfation[1]) oxydiert; wir haben es daher mit einem sich selbst beschleunigenden Vorgange zu tun.

Nur in neutralen oder sehr schwach alkalischen Lösungen kann infolgedessen Natriumthiosulfat vollständig zu Natriumtetrathionat oxydiert werden. Denn wenn in alkalischen Lösungen die Hydroxylionenkonzentration einen bestimmten, sehr geringen Betrag übersteigt, so tritt infolge der Hydrolyse des Tetrathionats Bildung von Trithionat ein, welches zu Sulfat oxydiert wird.

Der ganze Elektrodenvorgang ist also ein „Kreisprozess", in welchem die in Betracht kommenden Hydroxyl- und Sauerstoffionenmengen durch diejenigen geringen Mengen repräsentiert werden, welche von dem gelösten Sauerstoff herrühren. Letzterer bewirkt schnell in Gegenwart von Platinmohr, langsam ohne dieses, die Reaktion:

$$2S_2O_3'' + {}^1/_2\,O_2 + H_2O = S_4O_6'' + 2\,OH'.$$

In so engen Grenzen ist daher, wie die Erfahrung zeigte, der Vorgang sehr „labil". Der geringe Grad von Alkalinität kann durch einen Überschuss von Calciumkarbonat erreicht werden, aber auch Jodkalium erweist sich als wirksam, denn sobald die Lösung schwach sauer wird, wird der Sauerstoffüberschuss an der Elektrode sofort die Reaktion:

$$^1/_2\,O_2 + 2J' = O'' + J_2$$

bewirken, und das gebildete Jod reagiert sogleich nach:

$$2S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2J'.$$

Diese Schutzwirkung des Jodions setzt dann ein, wenn die Lösung sauer wird. Sie bringt die Lösung durch Rückbildung des „erschöpften" Sauerstoffions wieder in den neutralen Zustand zurück und reduziert daher die Nebenreaktion, durch welche HSO_3-Ion und Sulfation gebildet wird, auf ein Minimum.

---

[1]) Dithionat wird nicht gebildet, da der Vorgang $SO_3'' \rightarrow S_2O_6''$ nach Foerster und Friessen, loc. cit., in 1·5-norm. Natriumsulfitlösung eine Minimalpolarisation von — 0·92 Volt erfordert. Die anodische Polarisation ist deshalb hier nicht hoch genug, um Dithionat in erheblichen Mengen zu geben, ausgenommen im allerletzten Stadium des Vorganges.

In Lösungen, die eine Spur Kupfer enthalten, wird die Reaktion:

$$HSO_3' + {}^1/_2 O_2 = H^{\cdot} + SO_4''$$

beschleunigt und findet bei niedrigerer Anodenspannung statt, vgl. Seite 666. Die Oxydation wird daher durch Spuren von Kupfer labiler, denn $^1/_2 O_2$ liefert in dieser Reaktion mit HSO_3' noch zwei Wasserstoffionen mehr (aus dem übrigbleibenden Wasserrest) im Gegensatz zu der Reaktion zwischen Sauerstoff und Thiosulfat, welche die Alkalinität wieder herstellt.

Mit einer blanken Elektrode ist der Vorgang $(\overleftarrow{C})$ in dem Oxydationsschema, bei gleicher Elektrizitätsmenge in $(\overrightarrow{B})$ viel langsamer, wegen der geringern katalytischen Beeinflussung von $(\overleftarrow{C})$ durch das blanke Platin. Die Oxydation ist daher viel labiler, die Lösung wird schnell sauer, und die Nebenreaktionen walten vor. Eine höhere Anfangsspannung wirkt beschleunigend auf die Nebenreaktionen, denn wenn die Elektrode vor dem Stromdurchgang bis zu einem gewissen Grade mit Sauerstoff beladen ist, so wird unter sonst gleichen Bedingungen, d. h. gleicher Stromstärke usw., der Sauerstoffdruck und daher die Polarisation auf einen höhern Wert steigen, und wenn der Sauerstoffdruck in der Elektrode eine gewisse Grenze übersteigt, so ist sicher, dass die Nebenreaktion mit Trithionat- und HSO_3-Ionbildung durch den vergrösserten Sauerstoffdruck relativ mehr beschleunigt werden wird, als der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$. Die elektrolytische Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat erfordert daher eine so weit als möglich gasfreie Elektrode und eine niedrigere Stromdichte[1]).

---

[1]) Die Oxydation ist als eine katalytisch beschleunigte Reaktion zwischen Thiosulfation und Sauerstoff (entweder mechanisch oder chemisch durch das Platin gebunden) erklärt worden. Es scheint mir jedoch, dass einige der hier mitgeteilten Erscheinungen eine Stütze für die Theorie bieten, dass die Oxydation ähnlich derjenigen ist, welche Haber und Grinberg (Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 37—47) anführen, um die Elektrolyse der Salzsäure zu erklären, dass nämlich zwei Hydroxylionen an der Elektrode zusammentreten können:

$$2OH' + 2F = H_2O_2, \quad (1)$$

und dass das Wasserstoffsuperoxyd nie eine messbare Konzentration erreicht, da es schnell durch sekundäre Reaktionen zersetzt wird, und namentlich an einer Sauerstoffelektrode, nach dem Schema:

$$H_2O_2 + O = H_2O + O_2, \quad (2)$$

welcher Vorgang, wie Haber gezeigt hat, mit grosser Leichtigkeit verläuft.

Die Nablsche Reaktion zeigt uns, dass das anodisch gebildete Wasserstoffsuperoxyd mit Thiosulfation $S_4O_6'' + 2OH'$ geben würde, so dass die Lösung nach Durchgang von $2F$ wieder in ihrem ursprünglichen Zustand der Alkalinität sein würde, vorausgesetzt, dass sämtliches Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation des

Der Zusatz von Gift zu der in der Oxydation begriffenen Lösung verringert die Geschwindigkeit des Vorganges ($\overleftarrow{C}$) und gibt daher bei gleicher Stromstärke zur Bildung von mehr Sauerstoff und weniger Sauerstoffion an der Elektrode Anlass. Die Polarisation steigt daher wie auf Seite 694 angegeben[1]). Dies erklärt auch die grössere Polarisierbarkeit von Elektroden in vergifteten Thiosulfat-Tetrathionatgemischen mit gleichen Elektrizitätsmengen, wie auf Seite 693 erwähnt worden ist und in Fig. 15 dargestellt wird.

Da die Anzahl Coulombs, welche in der Oxydation verbraucht wurden, sehr nahe mit der theoretisch erforderlichen übereinstimmte, so musste der an der Elektrode gebildete Sauerstoff fast quantitativ zu Sauerstoffion reduziert worden sein.

Es könnte eingewendet werden, dass die Sauerstoffbeladung von einer sekundären Wasserzersetzung nach dem Schema:

$$S_2O_3'' + 2F = S_2O_3$$
$$S_2O_3 + H_2O = H_2S_2O_3 + {}^1/_2\,O_2$$

herrühren könnte. Dies erfordert jedoch die Bildung von freiem S_2O_3, welches Wasser nicht unter Bildung von Sauerstoff, sondern unter solcher von Schwefel, Sulfation, Sulfition, Thiosulfation und Polythionsäuren zersetzt[2]). Der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ muss im Gegenteil ausschliesslich eine katalytisch beschleunigte Sauerstoffreaktion sein, denn wenn genügend Gift zu Thiosulfat-Tetrathionatgemischen gesetzt wird, wird die Spannung unabhängig von der Zusammensetzung der Lösungen.

Die Spannung einer Thiosulfatlösung ist daher in Wirklichkeit ein Mass für die Reaktion:

Thiosulfations benutzt worden ist. Dies können wir nur von einer sauerstofffreien Elektrode erwarten (wegen der obigen Reaktion (2)). Aber wenn die Elektrode Sauerstoff enthält, so wird sein Druck steigen, das Hydroxylion wird erschöpft, und die Lösung wird sauer werden. Die Tatsache, dass dies wirklich bei höherer Anfangsspannung eintritt, d. h. wenn eine Thiosulfatlösung mit einer sauerstoffbeladenen Elektrode oxydiert wird, verleiht der Annahme, dass Wasserstoffsuperoxd hierbei gebildet wird, eine gewisse Wahrscheinlichkeit. Die Oxydation ist hier als eine Sauerstoffreaktion erklärt worden, weil dies alles ist, was tatsächlich bewiesen worden ist. Die Annahme von der Wasserstoffsuperoxydbildung stösst die gegebene Theorie nicht um, sondern vervollständigt sie bloss.

[1]) Das Gift verzögert auch die Reaktion:

$$HSO_3' + {}^1/_2\,O_2 = H^{\cdot} + SO_4'',$$

so dass Wasserstoffion nur bei einer höhern Polarisation, d. h. einem höhern Sauerstoffdruck, gebildet wird.

[2]) Holleman, Anorg. Chemie S. 111.

$$2 S_2O_3'' + {}^1/_2 O_2 = S_4O''_6 + O'' \qquad (C)$$

und wird durch den Ausdruck:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{O_2}^{1/2}}{C_{O''}} \qquad (D)$$

gegeben. Hier bedeuten C_{O_2} die Sauerstoffkonzentration und $C_{O''}$ die Sauerstoffionkonzentration an der Elektrode in einem beliebigen, stationären Zustande.

Der Sauerstoff stammt aus der Luft und wird aufgelöst infolge der Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes in der Lösung. Der massgebende Sauerstoffdruck ist derjenige in der Elektrode oder in der anhaftenden Schicht. Es ist möglich, dass der wirksame Teil des Sauerstoffs nicht dieser selbst, sondern irgend eine aktive Form desselben ist, vielleicht eine lockere Verbindung oder Platinoxydul[1]), welche in einem einfachen Verhältnis zu dem Sauerstoffdruck steht. Die Spannung wird durch die Konzentration des wirksamen Teiles des Sauerstoffs bestimmt, und jeder Umstand, welcher die Geschwindigkeit seiner Bildung oder Reduktion durch Thiosulfation beeinflusst, beeinflusst auch die Spannung. Jede Einwirkung wird daher die Spannung vermehren oder vermindern, je nachdem sie die Sauerstoffgas- oder die Sauerstoffionenkonzentration an der Elektrode vergrössert. Infolge der Gleichung:

$$C_{O''} . C_{H^\cdot}^2 = k \text{ oder } C_{O''} \frac{k}{C_{H^\cdot}^2} \qquad (E)$$

wird $C_{O''}$ abnehmen, wenn die Konzentration des Wasserstoffions steigt, und die Spannung einer Thiosulfatlösung wird daher (nach Gleichung *D*) steigen. Vergrösserung der Hydroxylionenkonzentration vergrössert $C_{O''}$, und die Spannung muss daher fallen. Diese beiden Forderungen werden durch die Tatsachen erfüllt.

Wird die Lösung umgerührt, so steigt die Spannung, denn da die obige Reaktion ununterbrochen vor sich gegangen war, musste eine teilweise Verarmung von Sauerstoff an der Elektrode eingetreten sein; durch das Rühren wird jedoch der Diffusionsfaktor fast vollständig eliminiert, die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode nimmt infolge der geringern Diffusionssäule zu, und es tritt eine Erhöhung der Spannung ein.

Die Wirkung von Giftzusätzen, z. B. solchen von Quecksilbercyanid oder Bruzin auf die Spannung, nachdem dieselbe in der gut umge-

[1]) Vgl. Haber, Zeitschr. f. anorg. Chemie 18, 40 (1898). — Bredig, Anorg. Fermente, S. 86.

rührten Lösung konstant geworden ist, besteht darin, dass die Spannung plötzlich fällt und später langsam fast zu ihrem ursprünglichen Wert zurückkehrt. Dies ist erklärlich, wenn wir die Wirkung des Giftes als eine doppelte betrachten.

Zunächst verringert es die Geschwindigkeit derjenigen Reaktion, durch welche das Sauerstoffgas durch das Platin „gebunden“ und aktiv gemacht wird. Die Folge hiervon ist, dass die Zufuhr des Oxydationsmittels wenigstens zum Teil abgeschnitten ist. Da aber die Konzentration des aktiven Sauerstoffs in der Elektrode niemals gleich Null ist (sonst würde die Lösung schnell Sauerstoff absorbieren), so verläuft die Reaktion ($\overleftarrow{C}$) auf Kosten des übrig bleibenden aktiven Sauerstoffs, dessen Konzentration rasch abnimmt. Dadurch nimmt die Sauerstoffionkonzentration *in der Elektrode* zu, die Sauerstoffkonzentration hingegen ab, folglich fällt die Spannung nach Gleichung *D*. Schliesslich kommt jedoch die Reaktion ($\overleftarrow{C}$) zu einem Stillstand, oder sie verläuft vielmehr mit der verringerten Geschwindigkeit, welche der verzögerten Nachlieferung von aktivem Sauerstoff entspricht.

Zweitens aber kann die Wirkungsweise des Giftes die folgende sein. Nachdem dasselbe Gelegenheit gehabt hat, *in das Platin hinein zu diffundieren*, kann die Reaktion *C* selbst verlangsamt werden. Die Zeit, während welcher das Gift in den Katalysator hineindiffundiert, kann die von *Bredig*[1]) u. a. beobachtete „Inkubationszeit“ sein. Das Resultat dieser zweiten Verzögerung wird sein, dass der aktive Sauerstoff wieder im Verhältnis zu dem Sauerstoffion zunimmt, wodurch eine Änderung der Spannung in der Richtung nach ihrem ursprünglichen Werte eintritt[2]). Ob zuletzt der ursprüngliche Wert der Spannung wieder erreicht wird, hängt von der Verzögerungswirkung des Giftes auf die beiden Geschwindigkeiten ab, nämlich diejenige der „Bindung“ des Sauerstoffs und diejenige seiner Reduktion durch Thiosulfation. Nach Wiedererreichung einer konstanten Spannung werden daher die *absoluten* Konzentrationen des aktiven Sauerstoffs und des Sauerstoffions an der Elektrode jederzeit geringer sein, als vor dem Zusatz des Giftes, während das Konzentrationsverhältnis und daher auch die Spannung nahezu die gleichen sein können. Infolge dieser Verlangsamung der beiden Reaktionen, durch welche erstens Sauerstoff in der Lösung

[1]) *Bredig* und *Ikeda*, Diese Zeitschr. **37**, 13 (1901).

[2]) Wenn tatsächlich zwei derartige, vollständig unabhängige Verzögerungswirkungen eintreten, würden sie in einer chemisch gemessenen Reaktion additiv sein. Hier ist es möglich, sie voneinander zu trennen und sie zu unterscheiden.

„gebunden“ und zweitens zu Sauerstoffion reduziert wird, wird die Zugabe einer genügenden Giftmenge diese Reaktionen so verzögern, dass die Diffusion in der Lösung (ohne Umrühren) den Sauerstoff so schnell oder noch schneller zuführen kann, als er verbraucht wird. Es tritt daher keine Verarmung an Sauerstoff in der Elektrode ein, und die Spannung bleibt beim Rühren konstant, wie Fig. 15 bei I zeigt.

Zusammenfassung.

Thiosulfat ist (mit Hilfe von platinierten Elektroden) elektrolytisch zu Tetrathionat oxydierbar, welches sich in neutralen oder sauren Lösungen nicht weiter oxydieren lässt. Thiosulfatlösungen sind schwach alkalisch und solange dieser geringe Grad von Alkalinität erhalten bleibt, findet nur der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ statt. Die Bildung von Schwefel, Sulfit oder Sulfat in der Elektrolyse ist das Ergebnis von Nebenreaktionen, die nur in sauren oder etwas stärker alkalischen Lösungen vor sich gehen. Diese Nebenreaktionen können sowohl chemische als auch elektrische Vorgänge sein.

Viele beobachtete Erscheinungen deuten darauf hin, dass der Hauptvorgang an der Elektrode, nämlich der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$, welcher sich zwischen den Spannungen —0·75 und —0·95 Volt abspielt, nicht direkt verläuft, sondern dass er in einer sekundären chemischen Oxydation durch irgend ein Oxydationsmittel, vielleicht Sauerstoff (welcher sich primär auf elektrolytischem Wege bildet) besteht. Dies ist auf zweierlei Weisen bestätigt worden.

Erstens durch die Lutherschen Schichtenelektroden, welche hier zum ersten Male verwendet und beschrieben worden sind. Mit ihrer Hilfe ist bewiesen worden, dass der Vorgang wenigstens teilweise indirekt ist, und dass Hydroxyl- oder Sauerstoffion an der Elektrode entladen wird.

Zweitens ist durch die Beobachtung des Einflusses von geringen Mengen nichtdissoziierter Gifte auf die Spannungen von Thiosulfatlösungen bewiesen worden, dass der Vorgang $S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ gänzlich indirekt ist, dass eine Form oder Verbindung von Sauerstoff daran teilnimmt, und dass das Elektrodenmetall katalytisch mitwirkt. Die Verwendung sowohl von positiven als auch von negativen Katalysatoren hat sich als von grossem Nutzen für das Studium von Elektrodenvorgängen erwiesen.

Es ist auf verschiedene andere, mögliche katalytische Wirkungen bei Elektrodenvorgängen (besonders auf den Einfluss von Spuren von Kupfer und Jodion) hingewiesen worden.

Es ist gezeigt worden, dass Tetrathionat in alkalischer Lösung unbeständig ist und der Hydrolyse unter Bildung von Thiosulfat und Trithionat unterliegt. Verschiedene Anzeichen machen es wahrscheinlich, dass die Tetrathionsäure ein Wasserstoffsuperoxydderivat der Thioschwefelsäure ist, und eröffnen daher ein interessantes Feld für die Forschung.

Die Spannungsmessungen an Thiosulfat-Tetrathionatgemischen haben zu dem Ergebnis geführt, dass die Spannung auf einer Sauerstoffbeladung der Elektrode beruht. Es ist gezeigt worden, dass wegen der verhältnismässig geringer Geschwindigkeit der Reaktion $O_2 + S_2O_3''$ in Gegenwart von Platin, die Grösse der Gasbeladung durch katalytische Wirkungen und durch die Geschwindigkeit, mit welcher Sauerstoff aus der Luft durch die Lösung zu der Elektrode hindiffundiert, stark beeinflusst wird. Um ein wirkliches Gleichgewicht der Gasbeladung mit der Ionengattung zu erzielen, wird es hier und in ähnlichen Fällen nötig sein, die Elektrode und die Lösung lange in luftdichten Gefässen zu schütteln.

Am Schlusse der Arbeit möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Ostwald, für die vielseitige Anregung meinen herzlichsten Dank sagen.

Den Herren Privatdozenten Bodenstein und Böttger verdanke ich ebenfalls eine Reihe nützlicher Vorschläge.

Über Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$.

Von

Jan von Zawidzki.

(Mit einer Figur im Text.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von van Eyk[1]), Reinders[2]), Hissink[3]), Steger[4]), Boks[5]) und Usow[6]), welche eine experimentelle Prüfung der theoretischen Betrachtungen von Bakhuis Roozeboom[7]) über Bildung und Umwandlung von Mischkristallen bezweckten, hatte ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom das System $NH_4NO_3 + AgNO_3$ in Angriff genommen.

Die leitenden Gesichtspunkte dieser Untersuchung waren folgende. Der so vorzeitig unserer Wissenschaft entrissene holländische Forscher Retgers[8]), welcher sich mit den isomorphen Beziehungen der Salze der Alkalimetalle am eingehendsten beschäftigt hatte, ist hinsichtlich der Nitrate des Ammoniums und Silbers zu nachstehenden Schlüssen gekommen: Die verhältnismässig gute Übereinstimmung der Achsenverhältnisse[9]) der rhombischen Kristalle dieser beiden Salze liess auf einen vollkommenen Isomorphismus derselben schliessen. Dagegen deutete der auffallend grosse Unterschied ihrer Molekularvolumina[10]) auf kompliziertere Verhältnisse, die auch tatsächlich gefunden wurden. Denn erstens erwiesen sie sich nicht direkt isomorph, sondern isodimorph und

---

[1]) Über das System $KNO_3 + TlNO_3$: Diese Zeitschr. **30**, 430 (1899).

[2]) Über das System $HgJ_2 + HgBr_2$: Diese Zeitschr. **32**, 492 (1900).

[3]) Über die Systeme $KNO_3 + NaNO_3$ und $NaNO_3 + AgNO_3$: Diese Zeitschr. **32**, 537 (1900).

[4]) Über das System $HgJ_2 + AgJ$: Diese Zeitschr. **43**, 595 (1903).

[5]) Über das System $NH_4NO_3 + TlNO_3$: A. J. Boks, Mengkristallen van Ammoniumnitrat en Thalliumnitrat. Dissert. Amsterdam 1902, 64 S.

[6]) Über das System $KNO_3 + AgNO_3$: Unveröffentlichte Untersuchung.

[7]) Diese Zeitschr. **30**, 385. 413 (1899).

[8]) Diese Zeitschr. **4**, 593 (1889).

[9]) Dieses Achsenverhältnis beträgt für: NH_4NO_3 0·5834 : 1 : 0·736,
$AgNO_3$ 0·5302 : 1 : 0·726.

[10]) Diese Molekularvolumina betragen für NH_4NO_3 = 46·4, für $AgNO_3$ = 39·1.

dazu nur in sehr beschränktem Masse miteinander mischbar[1]). Zweitens bildeten sie ein wohldefiniertes Doppelsalz von der Zusammensetzung $NH_4NO_3 . AgNO_3$[2]).

Obwohl das gleichzeitige Zustandekommen des Isodimorphismus und einer Doppelverbindung nach dem von Retgers[3]) selbst so eifrig vertretenen Prinzip, dass sich „Mischung und Bindung gegenseitig ausschliessen", wenig glaubwürdig erschien, so war es trotzdem lohnenswert, diese Frage näher zu untersuchen, um so mehr, da das Auftreten von Doppelverbindungen neben Mischkristallen bereits in einigen Fällen mit Sicherheit festgestellt wurde.

So ist es Adriani[4]) zuerst gelungen, die Ausscheidung einer razemischen Verbindung aus der kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen der beiden Kampferoxime nachzuweisen. Später beobachteten Heycock und Neville[5]) die Bildung einer Verbindung Cu_3Sn aus den homogenen Mischkristallen des Kupfers und Zinns, und kürzlich veröffentlichte Steger[6]) eine ausführliche Untersuchung über die Umwandlung der Mischkristalle des AgJ und HgJ_2 in die Doppelverbindung $HgJ_2 . 2AgJ$.

Hätte man also die Beobachtungen von Retgers bestätigt gefunden, was leider nicht der Fall war, so konnte durch ein eingehenderes Studium der Gemische der fraglichen Nitrate eine weitere Einsicht in die Mannigfaltigkeit der hier obwaltenden Verhältnisse gewonnen werden.

Untersuchungsverfahren. Das von E. Merck in Darmstadt bezogene und als „purissimum" bezeichnete Ammoniumnitrat wurde ohne weitere Reinigung angewandt, nachdem man es mehrere Stunden bei 105° getrocknet hatte. Es zeigte einen konstanten Erstarrungspunkt und einen Schmelzpunkt von 168°[7]).

Das käufliche Silbernitrat wurde dagegen nach dem Verfahren von Hissink zunächst geschmolzen, in wenig Wasser aufgelöst, filtriert, zur Trockene eingedampft, und vor Licht geschützt, mehrere Stunden bei 110° getrocknet. Sein Schmelzpunkt war 208·8° gegen 208·6° von Hissink[8]).

---

[1]) Die Mischbarkeit soll sich höchstens auf Bruchteile eines Prozentes der einen Komponente erstrecken.

[2]) Dieses Doppelsalz wurde zuerst von Ditte (Compt. rend. **101**, 878. 1885) dargestellt und analysiert.

[3]) Diese Zeitschr. **15**, 529 (1894).

[4]) Diese Zeitschr. **33**, 474 (1900).

[5]) Proc. Roy. Soc. **69**, 320 (1901).

[6]) Diese Zeitschr. **43**, 595 (1901).

[7]) Boks, loc. cit., findet den Schmelzpunkt des $NH_4NO_3 = 165·2°$.

[8]) Loc. cit.

Die Untersuchung der Gemische dieser beiden Nitrate geschah ausschliesslich nach der von Bellati und Romanese[1]) ausgearbeiteten und darauf im Amsterdamer Laboratorium von van Eyk und andern vervollkommneten thermometrischen Methode, wobei ich mich des so handlichen von van Eyk beschriebenen Erhitzungsapparats bediente. Die Einzelheiten der Bestimmungen können übergangen werden, da dieselben bereits in den anfangs zitierten Arbeiten zu finden sind. Nur einige allgemeine Bemerkungen über die Methode selbst möchte ich nicht unterlassen.

Ausgezeichnet durch ihre ausserordentliche Einfachheit und die Freiheit der Handhabung, lässt sie sich bequem und sicher zur genauern Bestimmung aller ausgezeichneten Temperaturen verwenden. So kann man die Erstarrungstemperaturen durch geeignete Wahl der Abkühlungsgeschwindigkeit, Durchmischen der Schmelzen und Impfen derselben stets mit einer Genauigkeit von einigen Zehntelgraden reproduzieren. Schwieriger stellen sich manchmal die Bestimmungen der eutektischen Punkte heraus, denn die Schmelzen lassen sich dabei nicht Durchrühren, und bedeutende Überschreitungen dieser Temperaturen kommen regelmässig vor. Man führe deshalb diese Bestimmungen stets abwechselnd bei steigender und fallender (impfen!) Temperatur aus, wobei die Badtemperatur um 10—15° über oder unter der gesuchten eutektischen Temperatur gehalten wird.

Am schwierigsten gestaltet sich bekanntlich die Bestimmung der verschiedenen Umwandlungstemperaturen, denn wegen geringer Wärmetönungen der untersuchten Prozesse treten die Verzögerungserscheinungen in den Abkühlungs- und Erwärmungskurven wenig deutlich hervor. Dazu verlaufen diese Prozesse manchmal sehr langsam, und es stellen sich bei ihnen leicht Überschreitungserscheinungen ein. Deswegen ist es ratsam, diese Bestimmungen stets mit grössern Substanzmengen (4—10 g) und dazu bei steigender Temperatur auszuführen. Ich verfuhr meistenteils auf folgende Weise: das einen Tag vor der Ausführung des Versuches zusammengeschmolzene Gemisch wurde fein pulverisiert, das Pulver in ein dünnwandiges Probierröhrchen eingebracht, zusammengepresst, in dasselbe das Quecksilbergefäss eines kleinen Anschützschen Thermometers fest eingesteckt und das Ganze in das Wärmebad getan, dessen Temperatur konstant 10° oberhalb der zu bestimmenden Umwandlungstemperatur gehalten wurde. Dieses Verfahren führt schneller und vielleicht auch sicherer zum Ziele als die umständ-

[1]) Atti dell' Istituto Veneto (6) **3**, 653 (1885); (6) **4**, 1395 (1886).

lichern Methoden von Bellati und Lussana[1]) und Rothmund[2]). Als Wärmebad kann man den van Eykschen Apparat benutzen, denn seine Temperatur lässt sich durch einfache Flammenregulierung mehrere Stunden lang bis auf 0·2° konstant halten.

Experimentelle Daten. In der angegebenen Art und Weise hatte ich mit kleinen Anschützschen Thermometern, die in 0·2° geteilt und mit einem Normalthermometer verglichen waren, folgende Erstarrungs- und Umwandlungstemperaturen beobachtet, welche das Mittel von wenigstens zwei bis fünf einzelnen, meistenteils auf 0·2° miteinander übereinstimmenden Bestimmungen darstellen.

Erstarrungstemperaturen.

Mol-% $AgNO_3$	Temperatur	Mol-% $AgNO_3$	Temperatur
0·00	167·8°	53·58	113·8°
5·08	154·6	57·99	123·8
8·66	145·0	60·71	130·2
16·77	124·2	64·65	139·4
20·27	118·8	71·53	153·7
24·52	111·5	75·53	161·4
27·46	105·7	78·05	166·3
34·92	105·2	84·76	(180·3)
39·92	107·4	90·63	191·8
45·32	109·3	95·23	200·6
50·00	109·6	100·00	209·0
50·42	109·5		

Erste eutektische Linie.

Mol-% $AgNO_3$	13·67	20·27	24·52	27·46	34·92	39·92	
Temperatur	101·1	100·9	101·5	100·8	101·4	101·5	= 101·5.

Zweite eutektische Linie.

Mol-% $AgNO_3$	53·58	57·99	60·71	64·65	71·53	78·05	
Temperatur	109·6	109·6	109·6	109·6	109·6	109·5	= 109·6.

Umwandlungstemperatur des regulären NH_4NO_3 in das rhomboedrische.

Mol-% $AgNO_3$	0·00	1·38	5·08	8·66	
Temperatur	125·0	124·8	124·7	125·0	= 125·0.

Umwandlungstemperatur des rhomboedrischen NH_4NO_3 in das α-rhombische.

Mol-% $AgNO_3$	0·00	0·79	0·89	1·15	2·00	10·02	20·27	34·92	
Temperatur	85·4	85·5	85·5	85·1	85·4	85·2	85·0	85·2	= 85·4.

Umwandlungstemperatur des α-rhombischen NH_4NO_3 in das β-rhombische.

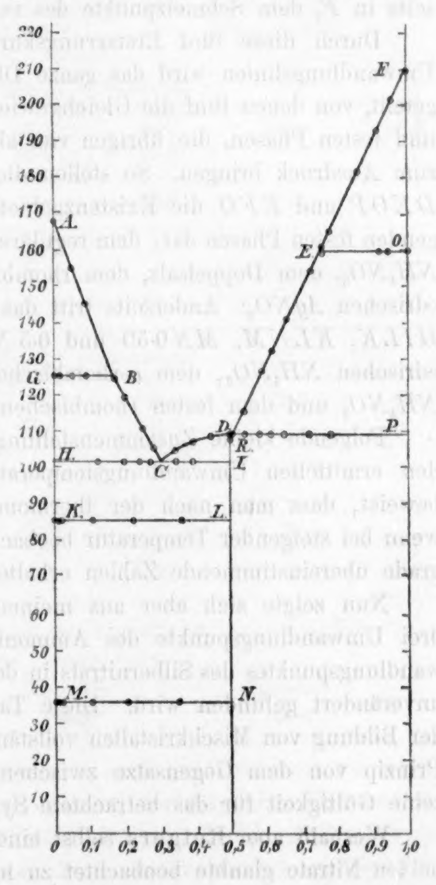
Mol-% $AgNO_3$	0·00	0·79	0·89	1·15	2·00	10·02	20·27	34·92	
Temperatur	35·0	34·9	35·0	34·8	35·5	35·0	35·0	(36·0)	= 35·0.

[1]) Atti dell' Istituto Veneto (7) 2, 995 (1891); Diese Zeitschr. 9, 378 (1892).
[2]) Diese Zeitschr. 24, 705 (1897).

Umwandlungstemperatur des rhomboedrischen $AgNO_3$ in das rhombische.

Mol-% $AgNO_3$	100·0	95·23	93·03	75·53	
Temperatur	159·6	159·6	159·6	159·3	= 159·6.

Diskussion der Resultate. Um eine Übersicht der ermittelten Daten zu erlangen, wurden dieselben graphisch dargestellt, indem man als Abszissen die Zusammensetzung der Gemische, ausgedrückt in Molekularprozenten, und als Ordinaten die zugehörigen Temperaturen aufgetragen hatte. Aus dieser Figur ist zunächst zu entnehmen, dass, ausgehend von A, dem Erstarrungspunkte des reinen Ammoniumnitrats, die Erstarrungstemperatur desselben proportional den zugesetzten Mengen des Silbernitrats erniedrigt wird, bis in B der erste Umwandlungspunkt (bei 125·0°) des NH_4NO_3 erreicht ist. Hier tritt eine Richtungsänderung in der betrachteten Erstarrungs-, resp. Löslichkeitslinie ein, bedingt durch den Übergang des festen NH_4NO_3 aus der regulären in die rhomboedrische Modifikation. Die Löslichkeitslinie des rhomboedrischen NH_4NO_3 schneidet darauf in C die Erstarrungskurve CD des Doppelsalzes $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$. In C haben wir die niedrigste Temperatur des ganzen Diagramms — es stellt also einen eutektischen Punkt dar.



Das Maximum der Erstarrungskurve des Doppelsalzes scheint genau bei 50 Mol.-% $AgNO_3$ zu liegen, was mit den analytischen Daten von Ditte und Retgers vollkommen übereinstimmt. Dicht hinter diesem Maximum trifft die Doppelsalzkurve die Erstarrungslinie des rhombischen Silbernitrats DE. Dass dieser Schnittpunkt nicht genau mit dem Maximum der Doppelsalzkurve zusammentrifft, dafür spricht unter anderm auch der

Umstand, dass beim Überschreiten des Erstarrungspunktes (109·6°) des Doppelsalzes in dem Gemisch mit 50 Mol.-% $AgNO_3$ bei 106·4° vorübergehend eine Ausscheidung des reinen Silbernitrats beobachtet wurde. Somit stellt *D* einen richtigen eutektischen Punkt dar. Von *D* verläuft die Löslichkeitskurve des rhombischen Silbernitrats bis nach *E*, wo sich an dieselbe, ohne wahrnehmbare Änderung der Richtung, die Löslichkeitskurve der rhomboedrischen Modifikation anschliesst, die ihrerseits in *F*, dem Schmelzpunkte des reines Salzes, endet.

Durch diese fünf Erstarrungskurven, zwei eutektische und vier Umwandlungslinien wird das ganze Diagramm in neun einzelne Felder geteilt, von denen fünf die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen flüssigen und festen Phasen, die übrigen vier aber zwischen lauter festen Phasen zum Ausdruck bringen. So stellen die Felder: *ABG, BCHG, CDI, DEOP* und *EFO* die Existenzgebiete flüssiger Schmelzen neben folgenden festen Phasen dar: dem regulären NH_4NO_3, dem rhomboedrischen NH_4NO_3, dem Doppelsalz, dem rhombischen $AgNO_3$ und dem rhomboedrischen $AgNO_3$. Anderseits tritt das feste Doppelsalz in den Feldern *HILK*, *KLNM*, *MN*0·50 und 0·5*NLIDP*1 neben festem rhomboedrischen NH_4NO_3, dem α-rhombischen NH_4NO_3, dem β-rhombischen NH_4NO_3 und dem festen rhombischen $AgNO_3$ auf.

Folgende kleine Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden ermittelten Umwandlungstemperaturen der beiden reinen Nitrate beweist, dass man nach der thermometrischen Methode, insbesondere wenn bei steigender Temperatur beobachtet wird, bis auf einige Zehntelgrade übereinstimmende Zahlen erhalten kann (siehe nächste Seite).

Nun zeigte sich aber aus meinen Messungen, dass die Lage der drei Umwandlungspunkte des Ammoniumnitrats ebenso wie des Umwandlungspunktes des Silbernitrats in den Gemischen dieser beiden Salze unverändert gefunden wird. Diese Tatsache schliesst die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen vollständig aus[1]), also das Retgerssche Prinzip von dem Gegensatze zwischen Mischung und Bindung behält seine Gültigkeit für das betrachtete System.

Weshalb aber Retgers selbst eine beschränkte Mischbarkeit dieser beiden Nitrate glaubte beobachtet zu haben, lässt sich schwer erklären. Wohl wäre es denkbar, dass in erstarrten Schmelzen die Bildung von Mischkristallen manchmal viel zu langsam erfolgt, damit man sie bei gewöhnlicher Arbeitsweise fassen könnte. Dann müssten sich aber frisch bereitete Schmelzen anders verhalten, als solche, die längere Zeit auf-

[1]) Siehe Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. **30**, 413 (1899).

Umwandlungstemperaturen des NH_4NO_3.

Methode	*Lehmann*[1])	*Bellati*[2])	*Schwarz*[3])	*Boks*[4])	*Zawidzki*
		regulär ⇄ rhomboedrisch.			
Thermometrisch ↕	— —	125·0 124·0	125·5 123·5	— 122·6	125·0 —
Optisch	127·0	—	125·6	126·2	—
Dilatometrisch	—	124·0	—	124·0—125·6	—
		rhomboedrisch ⇄ α-rhombisch.			
Thermometrisch ↕	— —	86·0 82·5	86·5 82·5	86·6 —	85·4 —
Optisch	87·0	—	82·8	85·5	—
Dilatometrisch	—	81·0	—	84·0	—
Aus der Löslichkeit	—	—	83·0	—	—
		α-rhombisch ⇄ β-rhombisch.			
Thermometrisch ↕	— —	35·0 31·0	35·0 31·0	35·0 —	35·0 —
Optisch	36·0	—	32·4	—	—
Dilatometrisch	—	35·0	—	—	—
Aus der Löslichkeit	—	—	35·0	—	—

Umwandlungstemperatur des rhomboedrischen $AgNO_3$ in das rhombische.

nach	*Schwarz*[3])	*Hissink*[5])	*Zawidzki*
	159·5	159·5	159·6

bewahrt wurden. Nun konnte ich aber auch bei Schmelzen, die mehrere Tage gelagert hatten, keine Verschiebung der fraglichen Umwandlungspunkte konstatieren. Es lässt sich also mit Bestimmtheit nicht entscheiden, ob Retgers in diesem Falle durch Mutterlaugeneinschlüsse

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **1**, 97 (1887). — Molekularphysik **1**, 153 (1888).

[2]) Bellati e Romanese, Atti del' Istituto Veneto (6) **4**, 1395 (1885—1886).

[3]) Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschrift Göttingen 1894.

[4]) Dissertation Amsterdam 1902.

[5]) Diese Zeitschr. **32**, 537 (1900).

zu einem Trugschlusse verleitet wurde, oder vielleicht bei den veränderten Verhältnissen tatsächlich unter seinen Händen Mischkristalle gehabt hatte.

Ehe ich diese kleine Untersuchung abschliesse, möchte ich noch zwei Eigentümlichkeiten des erhaltenen Diagramms besonders hervorheben, nämlich das Zustandekommen eines scharf ausgedrückten Knickes in der Löslichkeitskurve des Ammoniumnitrats bei der Temperatur seines Überganges aus der regulären in die rhomboedrische Modifikation, was bis jetzt nur in wenigen Fällen beobachtet wurde; dann aber den Umstand, dass die Verzögerungen der Erwärmungskurven, welche den beiden letzten Umwandlungspunkten des Ammoniumnitrats entsprechen, noch sehr deutlich bei Gemischen zu beobachten sind, welche bis 40 Mol.-% Silbernitrat enthalten.

Zusammenfassung. Durch obige Untersuchung wurde eine vollständige Übersicht der Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen sämtlicher Gemische von NH_4NO_3 mit $AgNO_3$ geliefert, aus der zu entnehmen ist, dass die genannten Salze zwar keine Mischkristalle, dagegen aber eine Doppelverbindung $NH_4NO_3.AgNO_3$, welche bei 109·6° erstarrt, miteinander bilden.

Den experimentellen Teil dieser Arbeit führte ich während des Juni-Juli-Monates 1903 im Anorganischen Universitätslaboratorium in Amsterdam aus. Dem Leiter dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. Bakhuis Roozeboom, möchte ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine überaus liebenswürdige Unterstützung zum Ausdruck bringen.

Riga, Polytechnisches Institut.

Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende Temperaturen.

Von

K. Prytz.

(Mit 1 Figur im Text.)

Vor einigen Jahren habe ich gefunden, dass man eine während unbegrenzter Zeit konstante Temperatur, die Gefriertemperatur der Lösung eines Gases in Wasser, erhält, wenn man das Gas durch einen mit gestossenem Eis erfüllten Raum hindurchstreichen lässt[1]. Seitdem habe ich eine allgemeine Methode gefunden zur Bestimmung der Gefriertemperatur der Lösung eines beliebigen Stoffes als einer unbegrenzt lange konstant verbleibenden Temperatur[2]. Die Methode habe ich gegründet auf die Definition des Gefrierpunktes als die für Eis und Lösung gemeinsame Temperatur, welche nicht durch das Zusammenbringen der beiden geändert wird. Lösung und Eis werden in einem Dewarschen Vakuumgefäss unter solchem Verhältnisse zusammengebracht, dass beide genau dieselbe Temperatur haben, und dass diese Temperatur sich dem Gefrierpunkt asymptotisch von oben her annähert. Indem ich unten den Apparat, welchen ich jetzt für die Ausführung von Gefrierpunktsbestimmungen nach der neuen Methode konstruiert habe, beschreiben werde, werden die Hauptzüge der Methode zugleich dargestellt.

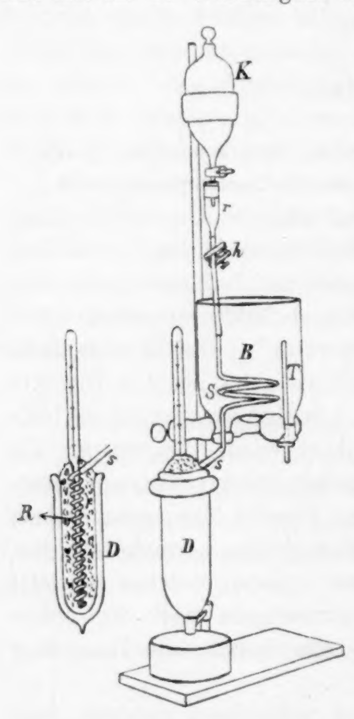
Ich habe schon im Jahre 1893 darauf aufmerksam gemacht, dass man in dem konstant erhaltenen Gefrierpunkt ein Mittel zur sichern Definition fester Thermometerpunkte unterhalb des Eispunktes hat. Mit der neuen Methode wird der Auswahl von geeigneten Stoffen, welche in Verbindung mit Wasser für eine solche Definition dienen können, viel reicher. Man wird jetzt ohne Schwierigkeit den Gefrierpunkt einer gegebenen Lösung eines Salzes, z. B. des *NaCl*, mit einer Sicherheit, welche nur von der Reinheit des Salzes bedingt ist, herstellen können. Hat man einmal den Gradwert der so gegebenen Depression nach der

---

[1] Journ. de Phys. (3) 2, 353 (1893).
[2] Drudes Ann. 7, 882 (1902).

Skala des Wasserstoffthermometers gefunden, wird man in einfacher Weise die Gradwerte kryoskopischer Thermometer zu jeder Zeit bestimmen können, wenn man dieselbe Lösung wieder herstellt.

Die beistehende Figur stellt den Gefrierpunktsapparat für wässerige Lösungen dar. *D* ist ein Vakuumgefäss (innerer Durchmesser ca. 3 cm, innere Tiefe ca. 12 cm). Hierin wird eine Röhrenspirale *R* aus Metall oder Glas, die Gefrierpunktsspirale, angebracht; sie ist ca. 11 cm lang und hat ca. 20 Windungen. Ihr äusserer Durchmesser ist 12—15 mm, der innere 7—8 mm gross; die Röhre der Glasspirale darf nicht zu dickwandig sein. *R* wird mittels einer kurzen Kautschukröhre *s* mit der Vorkühlungsspirale *S* (Glas) verbunden. Diese Spirale hat nur zwei grosse Windungen, welche im untern Teile des Kühlgefässes *B* angebracht sind. In dem einen der beiden Tuben des letztern sitzt die Spirale *S*, im andern die Röhre *T*, welche ungefähr in $^2/_3$ der Höhe des Kühlgefässes oben ausmündet. Oben wird die Spirale *S* mit einer mit dem Quetschhahn *h* versehenen Kautschukröhre, welche mit der Tropfröhre *r* verbunden ist, fortgesetzt. In letzterer mündet das die zu untersuchende Lösung enthaltende Gefäss *K* aus. Das Ganze wird von einem Eisenstative getragen. Auf die Fussplatte werden zwei Gefässe angebracht, das eine zum Auffangen der über den Rand des Vakuumgefässes überfliessenden Lösung, das andere für die durch die Röhre *T* abfliessende Flüssigkeit.



Das mit Watte umgebene Kühlgefäss *B* wird mit grob gestossenem Eis gefüllt; giesst man eine im voraus gekühlte *NaCl*-Lösung von passender Konzentration ins Gefäss, bis sie aus der Röhre *T* hinaustritt, wird man im untern Teil des Gefässes eine lange andauernd gut konstante Temperatur haben, wenn man immer das Gefäss voll Eis hat; da nämlich die Lösung nur $^2/_3$ des Gefässes füllt, werden die oben befindlichen Eisstücke die untenliegenden bis zum Boden herabdrücken; man wird also unten im Gefäss immer ein Gemisch von Eis und Lösung und folglich die Gefriertemperatur der letztern haben.

Das Thermometer hat eine solche Gestalt, dass es in die Gefrierpunktsspirale nur so tief hinabgehen kann, dass sein Gefäss wenige mm vom untern Ende der Spirale absteht. Für parallaxenfreies Ablesen ist ein kleiner Ableseapparat mit Lupe konstruiert.

Eine Gefrierpunktsbestimmung wird so ausgeführt: Man bereitet einen Vorrat feingeschabten Eises, welches man gegen zu starkes Schmelzen schützt, damit es nicht zu feucht werde. Die Gefrierpunktsspirale R und die an sie angebrachte Kautschukröhre s wird von der Vorkühlungsspirale getrennt. Nachdem ein wenig Eis ins Vakuumgefäss geworfen ist, setzt man die Spirale so tief hinein, dass ihr oberster Punkt etwas unterhalb des Gefässrandes steht. Rings um die Spirale bringt man Eis hinein, welches man mittels eines flachen Holzstäbchens mässig fest stampft; das Gefäss wird mit Eis gehäuft gefüllt. Man sorgt dafür, dass die Spirale mitten im Gefäss steht. Die Windungen der Spirale liegen einander so nahe, dass das Eis nicht innerhalb der Windungen hineintritt. Nachdem die beiden Spiralen R und S wieder verbunden worden sind, wird Watte über das Eis und rings um die kurze Kautschukröhre s gelegt.

Um den Eispunkt des Thermometers zu bestimmen, senkt man es wie gewöhnlich in geschabtes, mit Wasser getränktes Eis; hier bleibt es vorläufig ruhig stehen.

Das Vorkühlgefäss B wird nach dem oben Gesagten mit Eis und $NaCl$-Lösung besorgt; man hat im voraus $^1/_2$—1 Liter einer $NaCl$-Lösung, deren Gefrierpunkt ungefähr gleich dem gesuchten ist, bereitet. Um $-t^0$ im Kühlgefäss zu haben, gibt man $16{\cdot}7 \,.\, t$ g $NaCl$ in 1 Liter Lösung. Die zu untersuchende Lösung wird mit geschlossenem Quetschhahn ins Gefäss K gegossen; man braucht ungefähr 80 ccm.

Nun wird der Eispunkt des Thermometers abgelesen, wonach das Thermometer ohne Zeitverlust in die Gefrierpunktsspirale hineingeführt wird. Man öffnet den Quetschhahn so weit, dass die Lösung schnell abtropft; sie darf nicht so schnell ausfliessen, dass sie einen zusammenhängenden Strahl bildet. Die Lösung tritt am Boden des Vakuumgefässes aus der Gefrierpunktsspirale hinaus. Indem so das dortige Eis mit der Lösung getränkt wird, nähert sich die Temperatur schnell dem gesuchten Gefrierpunkt an. Wenn die emporsteigende Lösung nach einigen Minuten am Rande des Gefässes erscheint, setzt man mittels des Quetschhahnes die Zuströmungsgeschwindigkeit so weit herab, dass ca. 30 Tropfen pro Minute abfallen.

Man liest nun das Thermometer z. B. alle drei Minuten ab, bis die Temperatur absolut konstant geworden ist; dieses wird gewöhnlich

ungefähr 15 Minuten nach dem Anfang der Zuströmung eintreten. Die konstante Temperatur ist die gesuchte Gefriertemperatur.

Die Lösung wird in der Spirale *S* vorgekühlt; in der Gefrierpunktsspirale nimmt sie die Temperatur des mit der Lösung schon getränkten Eises an. Beim Austritte aus der Spirale begegnet die Lösung dem Eis; sofern dieses nicht schon den Gefrierpunkt erreicht hat, findet dabei Abkühlung statt. Umgekehrt ändert sich die Temperatur nicht, wenn man den Gefrierpunkt erreicht hatte. Dass man es hier nicht mit einer durch Wärmezuleitung und Wärmeverbrauch bedingten stationären Temperatur zu tun hat, habe ich durch Kontrollversuche (Variation innerhalb weiter Grenzen der Zuströmungsgeschwindigkeit und der Temperatur der Umgebungen des Vakuumgefässes) nachgewiesen[1]).

Bekanntlich muss man mit der bisher fast ausschliesslich verwendeten Überkältungsmethode viele Nebenumstände berücksichtigen, um zuverlässige Resultate zu erhalten; die direkte Angabe des Thermometers gibt nicht die gesuchte Depression, vielmehr muss man diese mittels einer von den zufälligen Versuchsbedingungen und von der Natur des gelösten Stoffes abhängige Rechnung suchen. Daher ist auch die Zuverlässigkeit vieler derartiger Untersuchungen in Zweifel gezogen worden[2]). Meine Methode bietet keine solchen Schwierigkeiten dar, und es ist, soweit mir bekannt, kein Einwand gegen ihre Zuverlässigkeit erhoben worden. Sie ist ebensogut für die kleinsten wie für grössere Depressionen verwendbar; beim ersten Austritte der Lösung ins Eis schmilzt eine um so grössere Menge des Eises, je stärker die Lösung ist. Die Verwendbarkeit der Methode wird dann dadurch begrenzt, dass sehr starke Lösungen (grosse Depressionen) eine wesentliche Menge des Eises schmelzen; sie ist mit gutem Erfolg vom Herrn Dr. H. J. Hansen auf Meereswasser mit Gefrierpunkten bis -2^0 verwendet[3]). Der Gefrierpunktsapparat in der oben beschriebenen Form wird vom Herrn Mechaniker R. Fuess in Steglitz bei Berlin ausgeführt.

Ich habe die Methode mit Benzollösungen mit gutem Erfolg geprüft. Gefrorenes Benzol ist so brüchig, dass es leichter noch als Eis mit passender Konsistenz ins Vakuumgefäss rings um die Spirale angebracht wird. Wegen der Löslichkeit des Kautschuks in Benzol muss man die Röhrenverbindungen anders als oben beschrieben bewerkstelligen.

---

[1]) Loc. cit. S. 885 und 891.
[2]) Abegg, Wied. Ann. **64**, 486 (1898).
[3]) Forelöbig Meddelelse fra det danske hydrografiske Laboratorium 1903.

Kopenhagen, Physik. Laboratorium des Polytechnikums.

Die Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle[1]).

Von

Fr. Plzák und B. Hušek.

(Mit 2 Figuren im Text.)

B. Raýman und O. Šulc[2]) studierten vor einigen Jahren die katalytische Wirkung der Platinmetalle auf Lösungen von Rohrzucker, Maltose und Raffinose und fanden, dass diese Metalle, das Iridium ausgenommen, die Inversion des Rohrzuckers beschleunigen, währenddem O. Šulc in einer spätern Arbeit[3]) fand, dass die Inversion des Rohrzuckers durch sehr verdünnte Salz- und Schwefelsäure bei Vorhandensein des Palladiums bedeutend verlangsamt wird. Um diese Erscheinung aufzuklären, unterzogen wir insbesondere die Wirkung des Palladiums auf Lösungen des Rohrzuckers einem eingehenden Studium.

Zu den Versuchen benutzten wir destilliertes Wasser von der Leitfähigkeit $2{\cdot}3-2{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$ und einen aus Ätheralkohol umkristallisierten Rohrzucker von

$$[\alpha]_D^{20} = 66{\cdot}25.$$

Den Verlauf der Inversion verfolgten wir mittels eines Halbschattenpolarimeters in einem 1 dcm langen Rohre bei 20°. Die erste Reihe von Versuchen wurde in zugeschmolzenen Röhren bei 80° in einem Ölthermostaten mit $^1/_{500}$-norm. Salzsäure durchgeführt; das pulverige Palladium wurde in einer Menge von 1 g auf 100 ccm Rohrzuckerlösung zugesetzt. Die zweite Reihe von Versuchen wurde in Kolben von hartem Glase, welche in kochendem Wasserbade erhitzt und, um ein Abdampfen von Wasser zu verhindern, mit Steigröhren versehen wurden, durchgeführt. Die Kolben und die Steigröhren wurden jedesmal vor dem Versuche gründlich mit Wasserdampf behandelt. Das Palladium, welches wir benutzten, sowie das von O. Šulc gebrauchte, rührte von der Firma W. C. Haereus in Hanau her. Die ersten Versuche führten wir mit einem pulverigen Metalle, wie es im Handel vor-

---

[1]) Mitgeteilt in den Sitzungsberichten der böhmischen Akademie in Prag.

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 481 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. **33**, 47 (1899).

kommt, aus. Dieses Palladium, an der Luft geglüht, verlangsamte die Inversion mittels Salzsäure ausserordentlich. In $^{1}/_{500}$-norm. Salzsäure nahm die Inversion bei 80° folgenden Verlauf:

Dauer des Erhitzens	ohne *Pd*	mit *Pd*
0h	+ 9·26°[1]	+ 9·26°
1	+ 3·16	+ 9·22
2	+ 0·15	+ 9·16
4	— 1·92	+ 9·11
7	— 2·55	+ 9·06

Hier hat also tatsächlich das Palladium die Inversion des Rohrzuckers aufgehalten, was mit den Resultaten, die O. Šulc erzielt hat, übereinstimmt. Der Versuch wurde wiederholt und ergab ein vollkommen gleiches Resultat. Das Palladium wurde sodann auf Filtern gesammelt und diese verascht und geglüht. Um die kleine Menge Asche, welche vom Verbrennen der Filter herrührt, möglichst zu beseitigen, wurde das Palladium, bevor weitere Versuche damit vorgenommen wurden, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, sodann mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und an der Luft geglüht. Bei weitern Versuchen zeigte es sich aber, dass dieses Palladium die Inversion des Rohrzuckers mittels Salzsäure nicht mehr in dem Grade verlangsamt, wie bei den frühern Versuchen. Die Inversion mittels $^{1}/_{500}$-norm. Salzsäure hatte bei 80° folgenden Verlauf.

Dauer des Erhitzens	ohne *Pd*	mit *Pd*
0h	+ 9·27°	+ 9·27°
1	+ 3·22	+ 4·91
2	+ 0·17	+ 2·13
5	— 2·26	— 0·56
8	— 2·61	— 1·15

Es scheint, dass durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Palladium irgend etwas beseitigt wurde, was früher die Verlangsamung der Inversion verursachte. Irgend ein Einfluss könnte vielleicht auch dem Palladiumoxyd zugeschrieben werden, welches beim Glühen des Palladiums an der Luft entsteht[2]). Um dieses Oxyd zu beseitigen, wurde das Palladium im Wasserstoffstrome bis zur Rotglut auf einem Porzellanschiffchen in einer schwer schmelzbaren Röhre erhitzt; der Wasserstoff wurde durch Evakuieren des rotglühenden Palladiums entfernt, das letztere im Vakuum vollkommen erkalten gelassen, worauf in die Röhre kalte trockene Luft eingelassen wurde. Es war sonach die Möglichkeit

---

[1]) Bei allen Versuchen wurde eine 14%ige Rohrzuckerlösung benutzt.

[2]) Dass das Palladiumoxyd die Verlangsamung der Inversion nicht verursacht, wird später bewiesen.

der Anwesenheit einer beträchtlichern Menge des Palladiumoxyds ausgeschlossen. Der Einfluss dieses Palladiums auf die Inversion des Rohrzuckers war unbedeutend. Der Versuch wurde mit $^1/_{500}$-norm. Salzsäure bei 80° durchgeführt:

Dauer des Erhitzens	ohne *Pd*	mit *Pd*
0^h	+ 9·28°	+ 9·28°
1	+ 3·18	+ 3·37
2	— 0·18	+ 0·39
5	— 2·01	— 2·37
8	— 2·55	— 2·69

Bei diesem Versuche ergab sich, dass das Palladium in den ersten zwei Stunden die Inversion zwar verlangsamt hat, aber im Vergleiche zu den vorausgegangenen Versuchen war diese Wirkung eine unbedeutende. Nach der zweiten Stunde tritt mit einem Male, wenn auch schwach, die eigentliche Wirkung des Palladiums, nämlich die Beschleunigung der Inversion hervor, wie sich später auch noch zeigen wird.

Zu den weitern Versuchen wurde ein vollkommen reines Palladium bereitet; das käufliche Metall wurde im Königswasser aufgelöst, die Lösung bis zur Trockene abgedampft, das trockene Chlorid wurde im Wasser unter Zusatz von Salzsäure aufgelöst und die Lösung filtriert. Aus dem Filtrate wurde mit Jodkalium das schwarze Palladiumjodid gefällt; nach gründlichem Auswaschen und nach dem Trocknen wurde dasselbe an der Luft geglüht. Die letzten Spuren des Jodids wurden im Wasserstoffstrome reduziert. Das so bereitete Palladium wurde nochmals an der Luft ausgeglüht. Dasselbe hatte auf den Verlauf der Rohrzuckerinversion mit Salzsäure keinen besondern Einfluss. Im Filtrate vom ausgefällten Palladiumjodid forschten wir nach Metallen, welche das käufliche Metall verunreinigen, und fanden neben einer kleinen Menge Eisen eine beträchtlichere Menge Zink; das letztere betrachten wir als die Hauptursache jener Verlangsamung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren. Wir überzeugten uns, dass auch eine kleine Menge eines fremden Metalles im Palladium eine wesentliche Verlangsamung der Inversion verursacht. Das zeigte sich insbesondere schön bei den Versuchen, wobei dem Palladium 0·2% Mangan zugesetzt wurde. Der Verlauf der Inversion bei 80° mit $^1/_{500}$-norm. Salzsäure war folgender.

Dauer des Erhitzens	ohne *Pd*	mit *Pd* + 0·2% *Mn*
0^h	+ 9·25°	+ 9·25°
1	+ 3·88	+ 4·51
2	+ 0·78	+ 1·68
5	— 2·07	— 1·25
8	— 2·67	— 1·85

Die eigentliche katalytische Wirkung des Palladiums ist aber die Beschleunigung der Inversion des Rohrzuckers; diese Einwirkung tritt insbesondere dann klar hervor, wenn das Palladium durch Reduktion des Chlorids mit Formaldehyd bereitet, und wenn bloss eine wässerige Lösung des Rohrzuckers verwendet wurde. Es wurde also ein vollkommen reines Palladium in Königswasser gelöst, bis zur Trockene abgedampft, der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgelöst und in diese Lösung Formaldehyd eingeleitet; nach dem Erhitzen dieser Flüssigkeit im Wasserbade schied sich das Palladium als ein sehr feiner Niederschlag ab, welcher mit Wasser gewaschen und durch einige Stunden bei 100° getrocknet wurde. Das beste Resultat wurde beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Rohrzuckers mit Palladium in kochendem Wasserbade (99·1°) in Kolben von hartem Glas erzielt, welche letztern vor dem Versuche gründlich mit Wasserdampf behandelt wurden. Vom Metalle wurde auch hier 1 g auf 100 ccm Rohrzuckerlösung zugesetzt. Die wässerige Rohrzuckerlösung ohne Palladium erhitzt, änderte sich im Verlaufe des Versuches unbedeutend, wie wir uns immer durch parallele Versuche überzeugt haben.

Dauer des Erhitzens	Rohrzuckerlösung ohne *Pd*	Rohrzuckerlösung mit *Pd*
0h	+ 9·35°	+ 9·35°
0 30′	+ 9·35	+ 8·20
1	+ 9·33	+ 6·96
2 30	+ 9·30	+ 2·90
5	+ 9·27	— 0·15
8	+ 9·25	— 1.95

Man muss sonach die Beschleunigung der Inversion als die dem Palladium zukommende Wirkung betrachten. Man kann dieses zwar auch bei der Inversion des Rohrzuckers mit Salzsäure beim Vorhandensein von Palladium beobachten, nur tritt allerdings hier die Wirkung dieses Metalles nicht so deutlich hervor, wie bei der rein wässerigen Rohrzuckerlösung. Insbesondere gering ist seine Wirkung bei der Inversion mit der Säure bei 100°; etwas besser wird die Wirkung bei 80° bemerkbar; bei dieser Temperatur verlief die Inversion durch $^1/_{500}$-norm. Salzsäure also:

Dauer des Erhitzens	ohne *Pd*	mit *Pd*
0h	+ 9·30°	+ 9·30°
0 45′	+ 4·45	+ 4·55
2 30	+ 0·35	— 0·16
5	— 2·00	— 2·48
7	— 2·55	— 2·67

Interessant war der Verlauf der Inversion, wenn dieses reine und an der Luft ausgeglühte Palladium und eine wässerige Rohrzuckerlösung in Verwendung genommen wurde. Das Palladium wurde durch einige Stunden an der Luft geglüht und die Inversion sodann bei 99° durchgeführt:

Dauer dss Erhitzens	ohne *Pd*	mit *Pd*
0h	+ 9·46°	+ 9·46°
0 30′	+ 9·45	+ 9·44
1	+ 9·43	+ 9·43
3	+ 9·40	+ 9·27
6	+ 9·35	+ 4·97
7	+ 9·33	+ 1·56
8 30′	+ 9·31	— 1·29

In diesem Falle tritt die Wirkung des Palladiums erst nach der dritten Stunde hervor; in den ersten Stunden bleibt das Palladium ziemlich ohne Wirkung.

Um den Grad der katalytischen Wirkung des Palladiums mit demjenigen des Platins vergleichen zu können, führten wir den Versuch auch mit dem letztern Metalle durch, welches aus dem käuflichen nach der Deville-Stasschen Methode bereitet wurde. Das aus dem Chloride durch Formaldehyd reduzierte Platin trockneten wir bei 100°; den Versuch führten wir bei 99° mit einer wässerigen Rohrzuckerlösung unter gleichen Bedingungen durch, wie mit dem Palladium:

Dauer des Erhitzens	ohne *Pt*	mit *Pt*
0h	+ 9·35°	+ 9·35°
0 30′	+ 9·35	+ 4·69
1 45	+ 9·33	— 1·01
3	+ 9·30	— 2·19
5	+ 9·27	— 2·24
8	+ 9·25	— 2·28

Aus diesem Versuche geht hervor, dass die katalytische Wirkung des Platins bei weitem grösser ist, als die des Palladiums. Die gleiche Erscheinung wie beim Palladium beobachteten wir auch beim Platin, sobald wir zum Versuche das an der Luft ausgeglühte Metall in Verwendung zogen. Auch hier verläuft die Inversion in den ersten drei Stunden ziemlich langsam, und fängt das Platin erst nach der dritten Stunde stärker zu wirken an. Die Inversion wurde bei 99° verfolgt und wurde hierzu wieder eine wässerige Rohrzuckerlösung in Verwendung gezogen:

Dauer des Erhitzens	ohne *Pt*	mit *Pt*
0h	+ 9·31°	+ 9·31°
0 30′	+ 9·31	+ 9·24

Dauer des Erhitzens	ohne *Pt*	ohne *Pt*
1h 30	+ 9·31°	+ 8·97°
3	+ 9·31	+ 6·98
5 15	+ 9·30	+ 3·22
8	+ 9·24	— 0·27

Von nahestehenden Metallen wurde noch das Iridium auf seine Wirkung geprüft. Dieses beschleunigt die Inversion des Rohrzuckers ebenfalls, aber etwas schwächer als Palladium; bei 99° verlief die Inversion der wässerigen Rohrzuckerlösung wie folgt:

Dauer des Erhitzens	ohne *Ir*	mit *Ir*
0h	+ 9·35°	+ 9·35°
1 05′	+ 9·35	+ 7·15
2	+ 9·35	+ 4·95
3	+ 9·34	+ 3·00
5	+ 9·32	+ 0·15
7	+ 9 29	— 1·30
9	+ 9·25	— 1·85

Es wirken sonach alle die drei Metalle in gleicher Richtung, wenn auch nicht in gleichem Masse. Die nachstehenden Kurven stellen die Resultate der Versuche dar, und zwar stellt die mit Pt_1 bezeichnete Kurve die Wirkung des bei 100° getrockneten Platins auf die wässerige Rohrzuckerlösung bei der Temperatur des siedenden Wassers dar; Pt_2 versinnbildet die Einwirkung des an der Luft ausgeglühten Platins; in gleicher Weise entspricht Pd_1 dem Versuche mit dem bei 100° getrockneten Palladium, Pd_2 dem, mit dem ausgeglühten Metalle.

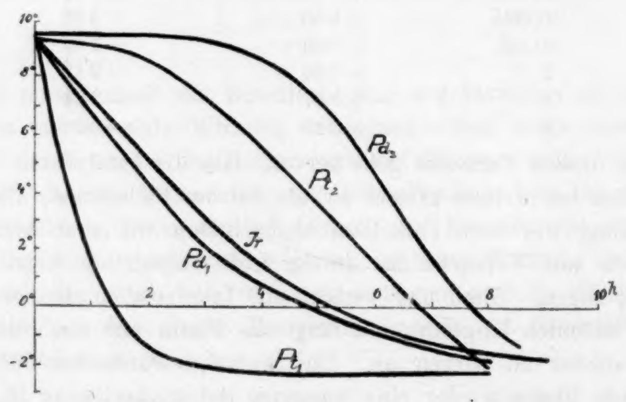


Fig. 1.

Diese Wirkung der Platinmetalle könnte man auf die Weise erklären, dass sich diese Metalle beim Trocknen an der Luft teilweise in Oxyde verwandeln, diese sodann in die Rohrzuckerlösung übergehen

und die Inversion verursachen; diese Erklärung scheint umsomehr zutreffend zu sein, als in letzter Zeit Wöhler[1]) den Nachweis erbrachte, dass sich das Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zum Teile oxydiert.

Um dies zu erhärten, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen ein bei 100° durch verschieden lange Dauer getrocknetes Palladium benutzt wurde. Tatsächlich stellte es sich heraus, dass die Wirksamkeit des Palladiums beim längern Erhitzen zunimmt. Auch bei diesen Versuchen wurde eine wässerige Rohrzuckerlösung mit 1% vom Metalle im Wasserbade erhitzt; die Inversion nahm folgenden Verlauf:

Dauer des Erhitzens	mit *Pd* durch 1h 30′ getrocknet (Kurve I)	mit *Pd* durch 3h getrocknet (Kurve II)	mit *Pd* durch 8h getrocknet (Kurve III)
0h	+ 9·40°	+ 9·40°	+ 9·40
0 30′	+ 8·92	+ 8·79	+ 8·13
1 30	+ 7·55	+ 7·01	+ 5·35
3	+ 5·60	+ 4·65	+ 2·57
5	+ 3·25	+ 2·17	+ 0·33
7	+ 1·60	+ 0·55	— 0·91
8	+ 0·85	— 0·20	— 1·21

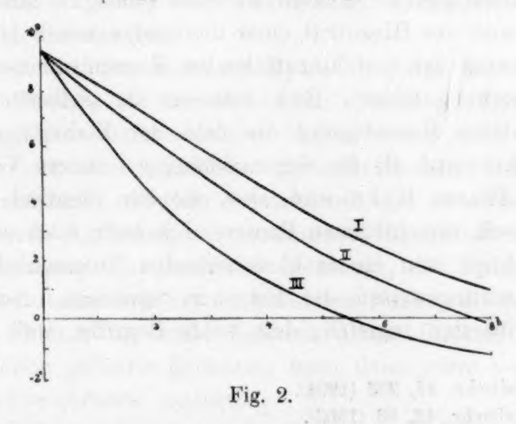


Fig. 2.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3475 (1903).

Prag, Chemisches Laboratorium der k. k. böhmischen Universität (Abteilung des Herrn Prof. Dr. B. Raýman).

Erwiderung an Herrn A. Byk.

Von

Rud. Wegscheider.

Die Erwiderung des Herrn A. Byk[1]) gibt mir zu folgenden Bemerkungen Anlass. Byk irrt, wenn er mir die Ansicht zuschreibt, dass bei Systemen aus Natriumchlorat und Wasser Ausnahmen von der Phasenregel vorliegen, die nur durch nicht thermodynamische Betrachtungen erledigt werden können, und wenn er die von mir auf Seite 98 meiner Abhandlung: „Zur Kenntnis der Phasenregel"[2]), gegebene Betrachtung als meine eigentliche Lösung der Aufgabe ansprechen zu dürfen glaubt. Ich habe auf Seite 95 derselben Abhandlung eine thermodynamische Behandlung[3]) des Falles gegeben, die ich ebensosehr als Lösung der Aufgabe betrachte. Sie führte zu dem Ergebnis, dass „thermodynamisch gleiche" Phasen als eine Phase zu zählen sind, und zwar darum, weil der Hinzutritt einer thermodynamisch gleichen Phase nach Eliminierung der neu hinzutretenden Konzentrationen keine neue Bedingungsgleichung liefert. Byk definiert als „selbständige" Phasen jene, durch deren Hinzufügung die Zahl der Bedingungsgleichungen stärker vermehrt wird, als die der unabhängigen innern Variablen. Die selbständigen Phasen Byks sind also offenbar identisch mit meinen thermodynamisch verschiedenen Phasen. Ich halte mich also nach wie vor für berechtigt, von einem bloss formalen Unterschied der beiderseitigen Behandlungsweisen der Frage zu sprechen. Aus dem Vorstehenden ergibt sich zugleich, dass beide Begriffe, weil identisch, in

---

[1]) Diese Zeitschr. **47**, **223** (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **43**, **93** (1903).

[3]) Es ist mir nicht klar geworden, warum Byk (S. 224) mir die Anschauung zuschreibt, dass Systeme mit optisch aktiven Bestandteilen sich ihrer Natur nach der thermodynamischen Behandlung entziehen. Das steht im Widerspruch mit der Tatsache, dass ich eine thermodynamische Behandlung des Falles gegeben habe, und kann aus meinen Worten in keiner Weise abgeleitet werden; die Konstatierung der Sonderstellung einer Erscheinung besagt doch nicht, dass sie nicht thermodynamisch behandelt werden könne. Ich glaube, dass das auch nicht aus der Bemerkung des Herrn Nernst herausgelesen werden kann, zu deren Zitierung ich mich verpflichtet fühlte, die ich aber nicht zu vertreten habe.

gleicher Weise auf dem Boden der Planckschen Ableitung stehen. Das gleiche gilt auch für die von mir benutzte (übrigens für die Behandlung des $NaClO_3$ usw. nicht wesentliche) Definition der unabhängigen Bestandteile[1]). Hierdurch erledigen sich die Bemerkungen Byks auf Seite 225 oben.

Bezüglich der Frage nach der Wahrscheinlichkeit eines vierphasigen Systems bei einem unabhängigen Bestandteil sei folgendes bemerkt. Was für diese gilt, gilt genau auch für die Siedepunkte bei Atmosphärendruck. Auch auf letztern Fall kann man die Worte Byks anwenden: „Gerade darin, dass sich die Zahl der Werte von realer Bedeutung in einem bestimmten Intervall als unendlich klein herausstellt gegenüber der Menge aller Zahlenwerte dieses Intervalls, kommt zum Ausdruck, dass die chemische Veränderung die Eigenschaften der Stoffe sprungweise ändert.“ Gegen meinen Hinweis auf die Siedepunkte erhebt Byk den Einwand, dass die Temperatur 100° als Siedepunkt des Wassers definitionsgemäss festgelegt ist. Das ist ganz unwesentlich; denn man kann meine nach dem Muster Byks angestellte Betrachtung für jeden wirklich bestimmten, in der festgelegten Temperaturskala ausgedrückten Siedepunkt anstellen und wird für jeden die Wahrscheinlichkeit Null finden. Um die Frage der Wahrscheinlichkeit ganzzahliger Siedepunkte handelt es sich dabei nicht.

Der Zweck der Bemerkungen Byks über das Beispiel des kryohydratischen Punktes ist mir nicht klar geworden. Die Behauptung, dass allen möglichen mathematischen Werten von ϑ auch reale Systeme entsprechen, ist für den eigentlichen kryohydratischen Punkt (bei Gegenwart der Dampfphase) offenbar unzutreffend, und zwar ebenfalls wegen der sprungweisen Änderung der chemischen Eigenschaften. Dass Byk bei seiner Rechnung von vornherein annimmt, das betrachtete Temperaturintervall enthalte den kryohydratischen Punkt, bestreitet er nicht. Hiermit ist offenbar die reale Existenz dieses Punktes vorausgesetzt, und keine richtig geführte Rechnung kann dann etwas von dieser Voraussetzung Abweichendes ergeben.

Da es sich im wesentlichen um eine Frage der Wahrscheinlichkeitsrechnung handelt, habe ich sie einem hervorragenden Fachmann auf diesem Gebiete vorgelegt. Herr Prof. E. Czuber hatte die Güte, mir nach Kenntnisnahme der Erwiderung Byks folgendes zu schreiben und mich zur Veröffentlichung zu ermächtigen:

„Ich glaube, dass mit Ihrem Hinweis auf den Unterschied zwischen

[1]) Siehe Diese Zeitschr. **45**, 500 Anm. [2]) (1903).

diskreten und kontinuierlichen Wertmengen der wesentliche Punkt getroffen ist.

Wenn $F(c_1, c_2 \ldots)$ die Funktion aus den Materialkonstanten ist, deren Verschwinden über die Möglichkeit des Quadrupelpunktes entscheidet, so dürfen die Stellen, wo dies geschieht, nicht verglichen werden mit der unzählbaren (dies im strengen Sinne gedacht) Mannigfaltigkeit aller Stellen, sondern nur mit der Mannigfaltigkeit jener Wertverbindungen $c_1, c_2 \ldots$, die zu wirklich vorkommenden, also realen Modifikationstripeln gehören, und diese Mannigfaltigkeit wird wohl zählbar sein. Ich glaube, über diese Tatsache ist nicht hinwegzukommen damit, dass man, wie Byk es tut, dem Symbol $F(c_1, c_2 \ldots)$ zweierlei Auffassung unterlegt, einmal als „rein mathematische Funktion" (stetig), ein andermal als Komplex jener Werte, die zu „möglichen" Wertkombinationen $c_1, c_2 \ldots$ gehören (diskret). Denn das sind zwei wesentlich verschiedene Dinge.

Ich halte nur die folgende Darstellung der Wahrscheinlichkeit für zutreffend: z_0/z, wo z die Anzahl aller real zulässigen Wertverbindungen $c_1, c_2 \ldots, z_0$ die Anzahl derjenigen unter ihnen bedeutet, die $F(c_1, c_2 \ldots)$ zu Null machen."

Ob und wie oftmal die Null zu den real zulässigen Werten der Funktion F gehört, könnte wohl nur beurteilt werden, wenn Gesetze über die Anzahl und Art der möglichen polymorphen Formen bekannt wären. Die Auffindung solcher Gesetze kann vielleicht auch zum Nachweis der Unmöglichkeit der von mir besprochenen Quadrupelpunkte führen. Aber jedenfalls kann dieser Nachweis nicht durch einen Vergleich der (eine zählbare Menge bildenden) realen Werte von F mit der nicht abzählbaren Menge aller denkbaren Zahlen erbracht werden.

Somit kann ich an dem von mir ausgesprochenen Standpunkt[1]) festhalten. Ich beabsichtige nicht, auf die hier erörterten Fragen nochmals zurückzukommen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **45**, 697 (1903).

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium, März 1904.

Antwort an Herrn G. Bakker.

Von

A. Batschinski.

In dieser Zeitschrift **47,** 230 hat Herr G. Bakker eine Notiz mit dem Titel: „Bemerkungen A. J. Batschinskis: I. Über das Gesetz der geraden Mittellinie. II. Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen. Erwiderung hierzu", veröffentlicht. Diese „Erwiderung" ist im eigentlichen Sinne keine Erwiderung, da sie Ungenauigkeiten und Missverständnisse enthält.

1. Herr Bakker schreibt: „A. J. Batschinski bemerkt, dass man das Gesetz des geraden Durchmessers .... ableiten kann aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung und der Dampfdruckformel von Dupré."

Das habe ich niemals behauptet! Ich sagte: „die Zustandsgleichung von van der Waals ist imstande, eine Auskunft über die genannte Regel zu geben"; und das ist ein Unterschied. Dass aber die van der Waalssche Gleichung in der Tat einen solchen Wink gibt, unterliegt keinem Zweifel und kann bewiesen werden, auch ohne die Formel Duprés zu Hilfe zu nehmen. Setzen wir namentlich in der Gleichung[1]):

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{pVv}{ba}$$

$pV = RT$, und bemerken, dass bei niedern Temperaturen v nahezu konstant ist, so wird $D_1 + D_3$ eine abnehmende, annähernd lineare Funktion der Temperatur T.

2. Herr Bakker schreibt: „Durch Vernachlässigung von $\frac{n}{T}$ mit Bezug auf $(1 + m)$ erhält man einen linearen Ausdruck für $D_1 + D_3$."

Vernachlässigt man in der in Rede stehenden Formel:

$$D_1 + D_3 = \frac{1}{b} - \frac{1}{b} \frac{1}{-(m+1) + \frac{n}{T}} \quad ^{1)}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **41,** 741 (1902).

$\frac{n}{T}$ in bezug auf $(1 + m)$, so erhält man offenbar keinen linearen Ausdruck, weil dann $D_1 + D_3$ von der Temperatur T unabhängig wird. Selbstverständlich würde eine solche Vernachlässigung durchaus fehlerhaft sein, weil $\frac{n}{T}$ sehr gross werden kann.

3. Herr Bakker schreibt: „Die van der Waalssche Zustandsgleichung ist mit der Beziehung von Cailletet und Mathias nicht vereinbar."

Betrachtet man die Gleichung von van der Waals als ein qualitatives Gesetz (was meiner Meinung nach der richtige Standpunkt ist), so werden die zwei genannten Gesetze völlig vereinbar, und dies habe ich auf zwei verschiedenen Wegen in meiner oben zitierten Notiz gezeigt. Sonst aber müsste man sagen, dass fast alle das Verhalten von Flüssigkeiten betreffende Beziehungen mit der Gleichung von van der Waals „nicht vereinbar" seien.

4. Herr Bakker schreibt: „Durch Batschinski wird bemerkt, dass meine Beziehung für die Verdampfungswärme zu kleine Werte liefert."

Dies wurde bemerkt nicht von mir, sondern von W. Nernst, welcher die in Rede stehende Formel einer Prüfung unterworfen hatte[1]). Darum betreffen mich die folgenden 17 Zeilen (fast ein Drittel der „Erwiderung") überhaupt nicht.

5. Herr Bakker schreibt: „In bezug auf die Berechnung von Batschinski mit Hilfe der Zustandsgleichung von van der Waals (modifiziert durch Clausius), bemerke ich noch, dass schon van Laar diese Rechnung durchgeführt hat."

Es ist zu bedauern, dass Herr Bakker seine Behauptung mit keiner bestätigenden bibliographischen Anweisung über entsprechende Arbeit van Laars versehen hat. So viel ich weiss, begeht Herr Bakker auch hier einen Irrtum.

6. Mehr als eine Hälfte der Notiz von Herrn Bakker ist dem Berichte über verschiedene Arbeiten des Herrn Bakker gewidmet. In welcher Beziehung dies zu der von Herrn Bakker unternommenen Erwiderung steht, ist mir zum Teil nicht klar geworden.

[1]) Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) 242.

Referate.

163. Versuche über den Einfluss des Radiums auf einige chemische Reaktionen von Berthelot (Compt. rend. **133**, 659—664. 1901). Verf. hat sich vorgenommen, nachzusehen, ob gewisse chemische Reaktionen, welche durch Licht und elektrische Entladungen verursacht oder ausgelöst werden, auch unter dem Einfluss der Radiumstrahlen stattfinden. Das angewandte Präparat, Radiumchlorid (0·1 g) befand sich dabei im zugeschmolzenen Röhrchen und war durch eine dünne Glashülle von dem zu untersuchenden System getrennt. Es erwies sich, dass folgende Reaktionen hervorgebracht wurden: 1. Zersetzung des Jodsäureanhydrids in Jod und Sauerstoff (endotherm); 2. Zersetzung der Salpetersäure in Sauerstoff und Stickstoffoxyde (endotherm). Hingegen blieben unbeeinflusst: 1. Polymerisation des Azetylens (exotherm); 2. Oxydation der Oxalsäure in Lösung (exotherm). Glas unterliegt unter dem Einfluss des Radiums einer doppelten Veränderung: einer Reduktion des Bleioxyds (endotherm) und einer gleichzeitigen Oxydation des Mangans (exotherm). *Centnerszwer.*

---

164. Über die Wärmetönung bei der Einwirkung des freien Sauerstoffs auf pyrogallussaures Kalium von Berthelot (Compt. rend. **133**, 664—666. 1901). Bei der Oxydation der Lösung von pyrogallussaurem Kalium durch strömenden Sauerstoff wird eine bedeutende Wärmemenge frei: 50—60 Kal. (209—251 Kj.) für 1 $O = 16$ g, je nach den Versuchsbedingungen: sie vermindert sich stetig in dem Masse, wie die Reaktion fortschreitet. Diese Wärmemenge unterscheidet sich unbedeutend von derjenigen, welche bei der Oxydation des Äthylens zu Aldehyd und Essigsäure, und auch bei der Oxydation des Wasserstoffs frei wird.

Centnerszwer.

---

165. Die untern Werte für die totale Bildungswärme der Verbindungen von de Forcrand (Compt. rend. **133**, 681—684. 1901). Totale Bildungswärme nennt Verf. den Ausdruck $Q = L + S + q$, wo L die Verdampfungswärme, S die Schmelzwärme, q die eigentliche Bildungswärme der Verbindung bezeichnet. Mittels der erwähnten Beziehung (vergl. **45,** 713) ist Verf. imstande, untere Grenzwerte für die „totale“ Bildungswärme anzugeben, wenn $q = 0$ angenommen wird. Zum Vergleich werden Daten über die Bildungswärmen der Additionsprodukte des Ammoniaks, Broms und Jods herangezogen. *Centnerszwer.*

---

166. Ein Beitrag zur Kenntnis der Legierungen des Kupfers mit Aluminium von L. Guillet (Compt. rend. **133**, 684—686. 1901). Nach der früher beschriebenen Methode (vgl. **45,** 710): durch Zusammenschmelzen von Kupferoxyd mit Aluminium in verschiedenen Proportionen und Behandlung der Schmelze mit verdünnter Salzsäure, erhielt Verf. folgende Verbindungen im kristallinischen Zu-

stand: Cu_3Al, $CuAl$, Al_2Cu, deren Existenz schon früher von Le Chatelier dargetan worden ist. *Centnerszwer.*

167. Über einige chemische Wirkungen, welche durch Radiumstrahlen hervorgerufen werden von H. Becquerel (Compt. rend. **133**, 709—712. 1901). Verf. erinnert in bezug auf die Mitteilung von Berthelot (siehe Ref. 163) daran, dass sehr viele exotherme Reaktionen durch Radiumstrahlen ausgelöst werden; als solche werden erwähnt: 1. Einwirkung auf die Silbersalze, woran diese Strahlen zum ersten Male erkannt worden sind; 2. Färbung der Gläser, des Porzellans und des Papiers; 3. Umwandlung des weissen Phosphors in die rote Modifikation; 4. Reduktion des Quecksilberchlorids durch Oxalsäure; 5. schliesslich die Zerstörung der Keimfähigkeit bei Pflanzensamen. Alle die Vorgänge, 1. bis 4., sind exotherm; die Strahlung wirkt nur auslösend; sie alle werden sowohl von dem sichtbaren, wie auch vom unsichtbaren Teil der Strahlung des Radiums hervorgerufen. *Centnerszwer.*

168. Elektrolyse des Ammoniumchlorids in flüssigem Ammoniak von H. Moissan (Compt. rend. **133**, 713—714. 1901). In Übereinstimmung mit O. Ruff (**41**, 633) findet der Verf., dass es nicht gelingt, durch Elektrolyse des Chlorammoniums und Jodammoniums in flüssigem Ammoniak bei — 60 bis — 80° das hypothetische Ammonium, NH_4, zu erhalten. Es sei hinzugefügt, dass bei dieser Temperatur weder das entwickelte Chlor, noch das Jod auf das flüssige Ammoniak einwirken, während bei Zimmertemperatur (auch schon bei — 33°) aus Jod und flüssigem Ammoniak eine dunkle, dichte Flüssigkeit (NJ_3?) entsteht. *Centnerszwer.*

169. Zerlegung des Kalziumammoniums und des Lithiumammoniums durch Chlorammonium von H. Moissan (Compt. rend. **133**, 715—717. 1901). Zu demselben Resultat führten auch die Versuche zur Darstellung des Ammoniums mittels der doppelten Umsetzung des Kalziumammoniums, $Ca(NH_3)_4$, bezw. des Lithiumammoniums, $LiNH_3$ mit Chlorammonium. In beiden Fällen erwies sich das Ammoniumradikal trotz der niedrigen Temperatur als nicht existenzfähig, und die Reaktion verlief unter Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:

$$2NH_4Cl + Ca(NH_3)_4 = CaCl_2 + 6NH_3 + H_2,$$

bezw. $$NH_4Cl + LiNH_3 = LiCl + 2NH_3 + H.$$ *Centnerszwer.*

170. Über die adiabatische Kurve von G. Moreau (Compt. rend. **133**, 732—735. 1901). Die bekannte Gleichung für adiabatische Zustandsänderungen, $PV^{\varkappa}$ = konst., hat zur Voraussetzung die Konstanz der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen und des Ausdehnungskoeffizienten der Gase. Lässt man diese beiden Annahmen fallen, so bekommt man für die Gleichung der Adiabate eine ziemlich komplizierte Funktion, über deren Form und Bedeutung auf das Original verwiesen werden muss. *Centnerszwer.*

171. Über die Isomerie der Chlorobromide des Thalliums: Tl_4X_6 von V. Thomas (Compt. rend. **133**, 735—737. 1901.) Verf. wendet sich gegen die Ausführungen von Cushman (Amer. Chem. Journ. **24**, 234. 1901), welcher zwei

isomere Formen der Verbindung $Tl_4Cl_3Br_3$ erhalten haben will: die eine, α, durch Einwirkung des Thallobromids auf Thallichlorid, die andere, β, aus Thallochlorid und Thallibromid. (Das Vorhandensein von Isomeren lässt sich sowohl aus der Theorie von Blomstand-Jörgensen, wie auch auf Grund der Oktaedertheorie von Werner voraussehen). Im Gegensatz hierzu betrachtet der Verf. die beiden Formen als polymorph und will ihre Verschiedenheit nur auf den festen Zustand beschränkt wissen. (Die Identität, bezw. Verschiedenheit der beiden Formen in Lösung liesse sich wohl durch Leitfähigkeit kontrollieren. Ref.) *Centnerszwer.*

---

172. Untersuchungen über die Isomerisation des Pinakons von M. Delacre (Compt. rend. **133**, 738—740. 1901). Verf. betrachtet weder die Butlerowsche Formel: $(CH_3)_3C.CO.CH_3$, noch die Formel von Friedel: $(CH_3)_2C—C(CH_3)$ für (mit O-Brücke) ausreichend und sieht den in Frage stehenden Stoff als ein System beider im Gleichgewicht befindlichen Formen an. *Centnerszwer.*

---

173. Über eine neue Methode zum Arbeiten mit verflüssigten Gasen in zugeschmolzenen Röhren von H. Moissan (Compt. rend. **133**, 768—771. 1901). Verf. gibt einige praktische Winke zum Arbeiten mit verflüssigten Gasen: als passendes Kühlgemisch empfiehlt er eine gesättigte Lösung von fester Kohlensäure in Azeton, anstatt des gebräuchlichen „Kohlensäure-Ätherbreies". Leitet man durch ein derartiges Gemisch einen Strom getrockneter Luft, so fällt seine Temperatur auf —98°; ist die Luft auf —80° vorgekühlt, so erhält man eine Erniedrigung der Temperatur bis —110°. (Von der Brauchbarkeit des Kohlensäure-Azetongemisches hat Ref. oftmals Gelegenheit gehabt, sich zu überzeugen; seine Vorteile sind Leichtflüssigkeit und Stetigkeit der Temperaturänderung.) Verflüssigte Gase schliesst Verf. in Röhren aus Kristallglas von 2 mm Wandstärke ein (vergl. hierzu Stock und Hoffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 895. 1903). Dass beim Zuschmelzen und Öffnen der Röhren der im Innern herrschende Druck durch Abkühlung unterhalb einer Atmosphäre erniedrigt werden muss, ist selbstverständlich. *Centnerszwer.*

---

174. Einwirkung der Ammoniummetalle auf Schwefelwasserstoff von H. Moissan (Compt. rend. **133**, 771—774. 1901). Im Anschluss an frühere Versuche (vergl. Ref. 168 und 169) wurde nunmehr die Einwirkung von flüssigem Schwefelwasserstoff auf Lithiumammonium und Kalziumammonium bei niedriger Temperatur (—73°) und völligem Ausschluss von Feuchtigkeit untersucht. Auch hier konnte keine Bildung des Ammoniums konstatiert werden; vielmehr verläuft die Reaktion quantitativ nach der Gleichung:

$$2LiNH_3 + H_2S = Li_2S + 2NH_3 + H_2,$$

bezw:

$$Ca(NH_3)_4.2NH_3 + H_2S = CaS + 6NH_3 + H_2$$

Centnerszwer.

---

175. Über Ozonbildung von A. Chassy (Compt. rend. **133**, 789—791. 1901). In einem Berthelotschen Ozonisator, welcher mit einem Manometer verbunden war, wurde die Bildungsgeschwindigkeit des Ozons gemessen. Die erhaltene Kurve

ist asymptotisch zu einer Parallelen zur Abszissenachse (wenn man auf der Abszissenachse die Zeiten, auf der Ordinatenachse die Ozonmengen einzeichnet). „Die Menge des Ozons strebt einer Grenze zu, welche nur von der Temperatur, nicht aber von der Stromstärke abhängig ist; es ist schwer, diese Grenze genau zu bestimmen.“ Somit lassen sich auch die Gleichungen der chemischen Kinetik auf die erhaltenen Zahlen nicht anwenden. *Centnerszwer.*

---

176. Untersuchung des Ammoniumamalgams von H. Moissan (Compt. rend. **133**, 803—808. 1901). Nachdem durch die vorherbeschriebenen Versuche (vgl. Ref. 168, 169 und 174) die Nichtexistenz, bezw. die Unbeständigkeit des Ammoniums dargetan war, wurde nun zur Untersuchung der letzten Stütze für die Annahme der Existenzfähigkeit dieses Radikals im freien Zustand, des Ammoniumamalgams, geschritten. Dieser Stoff wurde durch eine Doppelumsetzung des Jodammoniums mit Natriumamalgam in flüssigem Ammoniak bei —80° dargestellt, bei derselben Temperatur mit Äther gewaschen und durch Erwärmen zerlegt. Wasserstoff und Ammoniak wurden bestimmt. Ihr Volumenverhältnis ergab sich ziemlich genau gleich 1 : 2, entsprechend der Gleichung: $2NH_4 = 2NH_3 + H_2$. Trotzdem hält der Verf. die Verbindung $NH_4.nHg$ nicht für ein Amalgam, sondern für ein Metallhydrür. Versuche zur Stütze dieser Annahme sind im Gange. *Centnerszwer.*

---

177. Über Verbindungen des Goldes mit Chlor von Fernand Meyer (Compt. rend. **133**, 815—818. 1901). Ausser den bekannten Verbindungen $AuCl_3$ und $AuCl$, finden sich in der Literatur Angaben über die Existenz einer intermediären Verbindung: $AuCl_2$. Verf. hat das Aurichlorid durch unmittelbare Einwirkung des flüssigen Chlors auf metallisches Gold in zugeschmolzenem Rohr dargestellt. Das $AuCl_3$ zersetzt sich merklich schon bei 150°, und zwar in $AuCl$ und Chlor. Bei 205° und unter dem eigenen Dissoziationsdruck verdampft Aurichlorid: das System wird ein divariantes. Vermindert man die Menge des Chlors stetig bei einer konstanten Temperatur, unterhalb 205°, so stellt sich im System $AuCl_3 \rightleftarrows AuCl + Cl_2$ immer derselbe Druck ein; ist alles Chlor entfernt, so fällt der Druck plötzlich, um bei einem niedrigern Wert wiederum konstant zu bleiben, entsprechend dem Gleichgewicht: $AuCl \rightleftarrows Au + Cl$. Die Dissoziationsspannungen sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Temperatur	Dissoziationsspannung in cm Hg des Systems: $AuCl_3 \rightleftarrows AuCl + Cl_2$	des Systems: $AuCl \rightleftarrows Au + Cl$
150°	1·2	—
170	3·1	1·4
185	6·7	2·1
190	8·5	2·6
207	17·4	6·5
233	—	17·2
240	—	22

Die Verbindung $AuCl_2$ existiert also nicht. *Centnerszwer.*

---

178. Über Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Alkalichloriden von E. Baud (Compt. rend. **133**, 869—871. 1901). Ausser den bekannten Doppelsalzen: $Al_2Cl_6.2MeCl$, wo Me ein Alkalimetall bezeichnet, hat Verf. durch Zusammenschmelzen der Komponenten in bestimmten Verhältnissen noch zwei andere Typen erhalten: $Al_2Cl_6.3MeCl$ und $Al_2Cl_6.6MeCl$. Durch die Bestimmung der Lösungswärme der Verbindungen wurden folgende Bildungswärmen aus Aluminiumchlorid und Alkalichlorid ermittelt: für $Al_2Cl_6.2NaCl$ 49·53 kj (11·84 Kal.), für $Al_2Cl_6.3NaCl$ 63·95 kj (15·29 Kal.), für $Al_2Cl_6.6NaCl$ 81·36 kj (19·45 Kal.), für $Al_2Cl_6.2KCl$ 110·4 kj (26·38 Kal.), für $Al_2Cl_6.3KCl$ 127·7 kj (30·53 Kal.), für $Al_2Cl_6.6KCl$ 153·3 kj (36·636 Kal.) und für $Al_2Cl_6.2NH_4Cl$ 111·0 kj (26·53 Kal.). Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass Verbindungen existieren, welche noch mehr Alkalichlorid enthalten, jedoch unterscheidet sich ihre Bildungswärme von derjenigen der Verbindungen: $Al_2Cl_6.6MeCl$ zu wenig, als dass man ihre Existenz auf diesem Wege nachweisen könnte. (Die Bestimmung der Schmelzkurve würde vielleicht einen geeigneten Weg dazu darbieten; vgl. Ruff, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2367, Ref.)

Centnerszwer.

---

179. Darstellung von Baryum von Guntz (Compt. rend. **133**, 872—874. 1901). Verf. erhielt durch Destillation des Baryumamalgams reines Baryum in Gestalt eines silberweissen, weichen Metalls, welches schon in dunkler Rotglut schmilzt und bei ca. 1000° sich verflüchtigt. In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es den Alkalimetallen. Über die physikalischen Konstanten des Baryums wird in einer nächsten Mitteilung berichtet.

Centnerszwer.

---

180. Über ein neues flüchtiges Salz des Berylliums von G. Urbain und H. Lacombe (Compt. rend. **133**, 874—876. 1901). Durch Auflösen des Berylliumhydrats in verdünnter Essigsäure, Verdampfen der Lösung und Auflösen des Verdampfungsrückstandes in kochendem Eisessig erhielten die Verff. ein kristallinisches basisches Salz von der Formel: $(CH_2CO_3)_6Be_4O$, welches die Eigenschaft besitzt, unzersetzt flüchtig zu sein. Die Bestimmung der Dampfdichte der Verbindung ergab für ihr Normalgewicht die Zahl 401, welche im Verein mit dem Ergebnis der Analyse die Zweiwertigkeit des Berylliums und somit die Richtigkeit der Wahl seines Atomgewichts (= 9) beweisen könnte, — wenn die Notwendigkeit eines derartigen Beweises heute noch vorliegen würde.

Centnerszwer.

181. Esterifikation der phosphorigen Säure durch Glyzerin und Glykol von P. Carré (Compt. rend. **133**, 882—884. 1901). Verf. mass die Esterifikationsgeschwindigkeit und die Esterifikationsgrenze der genannten Stoffe, ohne jedoch die Daten im physikalisch-chemischen Sinne zu verwerten. Erwiesen ist, dass von den drei Wasserstoffatomen der phosphorigen Säure nur eins an der Esterifikation teilnimmt. Letztere verläuft somit nach dem Schema:

$$H_3PO_3 + C_3H_5(OH)_3 = H_2PO_3.C_3H_5(OH)_2 + H_2O.$$

Centnerszwer.

---

182. Untersuchungen über das Gesetz der Wirkung des Invertins von V. Henri (Compt. rend. **133**, 891—894. 1901). Die ausführliche Mitteilung ist in dieser Zeitschrift seiner Zeit abgedruckt worden (vergl. **39**. 194. 1901).

Centnerszwer.

---

183. Eine Methode zur absoluten Bestimmung sehr niedriger Temperaturen von H. Pellat (Compt. rend. **133**, 921—924. 1901). Aus dem zweiten Hauptsatz ergibt sich folgende einfache Beziehung zwischen der thermoelektrischen Kraft (E) einer Lötstelle und der Peltierschen Wärme (Π):

$$\Pi = T\frac{dE}{dT},$$

wo T die Temperatur in absoluter Skala bedeutet. Hat man ausserdem im Bade einen Temperaturanzeiger (z. B. ein Thermoelement mit Galvanometer), dessen willkürliche Angaben mit t bezeichnet werden, und ermittelt empirisch die Funktionen: $E = f(t)$ und $\Pi = F(t)$, so ergibt die obige Gleichung nach ihrer Integration:

$$L\frac{T}{T_0} = \varphi(t) - \varphi(t_0),$$

wo $\varphi(t) = \frac{f'(t)}{F(t)}$ bezeichnet. Darauf gründet sich das vom Verf. in Vorschlag gebrachte Prinzip zur Bestimmung niederer Temperaturen in absoluter Skala.

Centnerszwer.

---

184. Über die durch Radiumsalze hervorgerufene induzierte Radioaktivität von P. Curie und A. Debierne (Compt. rend. **133**, 931—934. 1901). In Fortsetzung ihrer interessanten Versuche über die „induzierte" Radioaktivität (vgl. **45**, 709) kommen die Verff. zu dem Ergebnis, dass sie weder von der Natur des Gases, durch welches sie sich fortpflanzt, noch von seinem Druck abhängig ist. So findet sie denn auch im Vakuum, unter einem Druck von ca. 0·002—0·003 mm noch statt. Auch die Natur der aktivierten Substanz spielt dabei keine Rolle: aktiviert werden sowohl Metalle, wie organische und anorganische Stoffe, wie auch solche, die unter dem Einfluss des Lichtes phosphoreszieren. Dagegen wird die Aktivität wesentlich durch den freien Raum zwischen den bestrahlten Flächen beeinflusst: von zwei Röhren wird — caeteris paribus — diejenige stärker radioaktiv, welche einen grössern Durchmesser aufweist.

Centnerszwer.

---

185. Einfluss radioaktiver Substanzen auf die Lumineszenz der Gase von A. de Hemptinne (Compt. rend. **133**, 934—935. 1901). Der Inhalt dieser Mitteilung ist inzwischen (**41**, 101) ausführlich erschienen. *Centnerszwer.*

186. Ein Beitrag zur Kenntnis der Zinn-Aluminiumlegierungen von L. Guillet (Compt. rend. **133**, 935—937. 1901). Die früher beschriebene Darstellungsmethode (siehe Ref. 166) findet auch auf die Legierungen von Zinn mit Aluminium Anwendung und führt zur Feststellung zweier Individuen: Al_4Sn und $AlSn$.

Centnerszwer.

---

187. Studien über Radium von Berthelot (Compt. rend. **133**, 973—976. 1901). Nachdem die Zerlegung des Jodsäureanhydrids unter dem Einfluss der Radiumstrahlen qualitativ festgestellt worden war (vergl. Ref. 163), wurde zur quantitativen Untersuchung geschritten. Jedoch war das Ergebnis der Versuche ein negatives: weder bei Zimmertemperatur, noch bei 100° konnte die

Menge des in Freiheit gesetzten Jods — infolge ihrer Kleinheit — gemessen werden. Auf Grund der von Curie und Becquerel bestimmten Strahlungsenergie der Radiumpräparate schätzt Verf. diese Menge auf $^1/_{200}$ mg. *Centnerszwer.*

---

188. Über die Radioaktivität des Urans von H. Becquerel (Compt. rend. **133**, 977—980. 1901). Gibt man zu einer Lösung von Uranchlorid etwas Baryumchlorid und Schwefelsäure zu, so ist der entstehende Niederschlag von Baryumsulfat stärker aktiv als die Lösung; die letztere verliert demgemäss ihre Radioaktivität teilweise. Verf. untersuchte nun nach Verlauf von 18 Monaten sowohl den Niederschlag wie die Lösung wiederum und fand, dass der Niederschlag völlig inaktiv geworden war, während die Uranlösung ihre ursprüngliche Aktivität wiedererlangt hatte. Diese Tatsache spricht zugunsten einer Eigenaktivität des Urans. Weiter wird die Elektronentheorie auf diese Erscheinungen angewandt; in betreff dieser Ausführungen muss das Original nachgesehen werden. *Centnerszwer.*

---

189. Erzeugung und Erhaltung niederer Temperaturen von d'Arsonval (Compt. rend. **133**, 980—983. 1901). Durch die Mitteilung von Moissan (Ref. 175) veranlasst, bringt Verf. zum vorliegenden Gegenstand folgende Bemerkungen. Bis — 60° wird Methylchlorid angewandt; von dieser Temperatur an bis — 115° — Lösungen von Azeton in Kohlensäure oder Azetylen (Kryohydrate); zur Verdampfung der Kohlensäure im Gasstrom wird ein Gegenstromapparat angewandt. Schliesslich werden konstante Temperaturen unterhalb — 115° in der Weise erhalten, dass man rektifizierten Petroleumäther (dessen Gefriertemperatur unter — 195° liegt) mittels hinzutropfender flüssiger Luft auf die gewünschte Temperatur abkühlt. *Centnerszwer.*

---

190. Über Aluminiummagnesiumlegierungen von O. Boudouard (Compt. rend. **133**, 1003—1005. 1901). Metallographisch und chemisch lassen sich folgende Verbindungen feststellen: $AlMg_2$ (Dichte = 2·03) durch Behandlung einer 30%igen *Al*-Legierung mit Ammoniumchloridlösung in der Kälte, *AlMg* (Dichte = 2·15) — durch Behandlung einer 50%igen *Al*-Legierung mit derselben Lösung in der Wärme, und schliesslich Al_4Mg — durch Behandlung einer 70%igen *Al*-Legierung mit verdünnter Salzäure in der Kälte. *Centnerszwer.*

---

191. Über den Zustand des Siliziums im Eisen und Ferrosilizium von P. Lebeau (Compt. rend. **133**, 1008—1010. 1901). Silizium ist im Eisen in Form einer festen Lösung der Verbindung: $SiFe_2$ vorhanden. Der Nachweis beruht auf dem Studium des chemischen Verhaltens der verschiedenen Eisensiliziumverbindungen einerseits, des Ferrosiliziums anderseits gegenüber verschiedenen Reagenzien. *Centnerszwer.*

---

192. Über ein Thermometer für niedere Temperaturen von M. L. Baudin (Compt. rend. **133**, 1207. 1901). Das Thermometer ist mit Petroleumäther vom spez. Gew. 0·647 bei 15° gefüllt. Als Fixpunkte werden benutzt: Schmelzpunkt des Eises, Siedepunkte des Methylchlorids, des Stickstoffoxyduls und des Sauerstoffs. *Centnerszwer.*

---

193. Über die Verdünnungskonstante der Salzlösungen von A. Colson (Compt. rend. **133**, 1207—1209. 1901). Verf. hatte nachgewiesen (vergl. **45**, 714), dass die Verdünnungswärme des Natriumchlorids bei einer bestimmten Temperatur einen toten Punkt erreicht, wo sie gleich Null wird. Diese Temperatur, der „Inversionspunkt der Verdünnungswärme", ist von der Konzentration der Lösung unabhängig und stellt somit eine für den gelösten Stoff charakteristische Konstante dar. Nachstehende Zahlen geben diese Konstante für einige anhydrische Salze an:

Salz	$NaCl$	KCl	$NaNO_3$	KNO_3
Inversionspunkt	52	64·5	116	122°

Die beiden ersten Temperaturen wurden direkt gemessen, die beiden letzten graphisch extrapoliert.

Centnerszwer.

---

194. Kritische Konstanten und Molekulargrössen der höhern Kohlenwasserstoffe von Ph. A. Guye und E. Mallet (Compt. rend. **133**, 1287—1290. 1901). Für die niedern Homologen sind kritische Werte von Altschul und Young bestimmt worden. Für die höhern Glieder ergeben sich folgende Zahlen: ϑ_0 kritische Temperatur (abs.), π_0 kritischer Druck (Atm.), $K_c = \frac{\vartheta_0}{\pi_0}$, a und b Konstanten der van der Waalsschen Gleichung.

Stoff	Formel	ϑ_0	π_0	K_c	$a.10^{-6}$	b
Durol	$C_6H_2(CH_3)_4$	675·5°	28·6	23·62	45·36	242·4
Diphenylmethan	$(C_6H_5)_2CH_2$	770·0°	28·2	27·30	38·25	224·1
Diphenyl	C_6H_5-C_6H_5	768·6°	31·8	24·17	52·81	248·0
Naphthalin	$C_{10}H_8$	741·2°	39·2	18·89	39·79	193·8

Für monomolekulare (normale) Flüssigkeiten hatte Verf. festgestellt, dass 1. das Verhältnis $\frac{MR}{K_c}$ (wo MR die Molekularrefraktion) nahe an 1·8 liegt; 2. bezeichnet man mit φ_0 die beobachtete kritische Dichte, mit φ_0' die nach Young berechnete, so ist $\frac{\varphi_0}{\varphi_0'} = 3·9$; 3. der Ausdruck $\frac{\log \pi_0 - \log \pi}{\vartheta_0 - \vartheta}\,\vartheta$ ist gleich 3·1 (π_0, ϑ_0 kritischer Druck und Temperatur, π, ϑ Atmosphärendruck und die Siedetemperatur). Rechnet man für die oben angegebenen Stoffe alle drei Funktionen aus, so ergibt sich, dass alle vier Stoffe normale Molekulargrössen aufweisen, und zwar, weil die drei Beziehungen gleichzeitig gelten, sowohl im flüssigen Zustand wie auch im Dampf. Die Tatsache steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen der Oberflächenspannung dieser Stoffe bei wechselnder Temperatur.

Centnerszwer.

---

195. Über Maxima der Elektrokapillarkurve einiger organischer Verbindungen von Gouy (Compt. rend. **133**, 1301—1303. 1901). Durch Zusatz eines Nichtelektrolyts zum Wasser wird das Maximum der Elektrokapillarkurve erniedrigt (vgl. **37**, 751 und **45**, 710, Fig. 1). Der Einfluss der Konzentration auf die Erniedrigung dieses Maximums geht aus der folgenden Tabelle hervor, deren Zahlen die Werte 1000 — H angeben (das Maximum des reinen Wassers ist gleich 1000 gesetzt):

Konzentration =	1/100	1/10	1/3	1	2	3	5	10	20 Mole pro Liter
Methylalkohol	—	—	—	6	12	—	28	49	70
Butylalkohol tert.	—	9	30	60	82	—	90	92	—
Azeton	—	4	12	27	43	—	67	82	—
Harnstoff	—	—	8	19	27	—	44	—	—
Rohrzucker	11	29	41	55	67	34	—	—	—
Pyridin	12	42	68	93	103	82	112	131	—

Man ersieht daraus, dass die Depression für verschiedene Stoffe verschieden ist und weniger als der Konzentration proportional zunimmt (die „molekulare Depression“ nimmt also mit steigender Verdünnung zu).

Ausserdem wurden die Elektrokapillarkurven in reinen Flüssigkeiten gemessen, welche zwecks Vergrösserung der Leitfähigkeit mit geringen Mengen Wasser versetzt wurden. Die Werte für die Depression liegen in den Grenzen zwischen 830 und 922, nähern sich somit einander mehr, als dieses in verdünnten Lösungen der Fall ist. Die Erklärung dieser Tatsache besteht darin, dass der gelöste Stoff sich an der Grenzfläche des Quecksilbers und der Lösung konzentriert: daher nimmt die Depression langsamer zu als die Konzentration, und daher nimmt sie auch bei Stoffen von geringer Depression, welche sich weniger an der Oberfläche konzentrieren (siehe Methylalkohol), nahe proportional der Konzentration zu. *Centnerszwer.*

---

196. Bildungswärme des Chlorhydrats von de Forcrand (Compt. rend. **133**, 1304—1306. 1901). I. Direkte Bestimmung. Die gelbe Paste, welche bei der Darstellung des Chlorhydrats im überschüssigen Wasser entsteht, enthält neben festem Chlorhydrat Wasser, welches Chlor im gelösten Zustande festhält. Ist P das Gewicht der Paste, p dasjenige des gesamten Chlors (durch Titrieren ermittelt), so kann man unter Zugrundelegung der Formel $Cl_2 . 7 H_2O$ das Gewicht des Chlorhydrats, π, ermitteln. $P - \pi$ ist dann die Menge des freien Wassers. Die Zusammensetzung der Mutterlauge ist durch Roozeboom bestimmt worden, und so kann man das Gewicht des gelösten Chlors berechnen, für welches an den thermochemischen Daten eine Korrektur anzubringen ist. Als Mittel aus drei Bestimmungen ergab sich:

$$Cl_2(\text{gasf.}) + nH_2O(\text{fl.}) = Cl_2 . nH_2O(\text{fest}) + 77{\cdot}67 \text{ kj } (18{\cdot}57 \text{ Kal.}),$$

während Le Chatelier 71·1 kj (17 Kal.) fand.

II. Berechnung aus der Dissoziationskurve. Aus den in der Literatur vorhandenen Angaben ergibt sich die Bildungswärme:

nach Isambert	12	Bestimmungen	18·30 Kal.
nach Roozeboom	10	„	18·87 „
nach Le Chatelier	5	„	17·82 „
		Mittel	18·06 Kal. = 75·54 kj.

Bringt man eine Korrektion für den Partialdruck des Wasserdampfes an, so ergeben sich 75·97 kj (18·16 Kal.) und als Mittel aus den unter I. genannten direkten und der indirekten Bestimmungen:

$$Cl_2(\text{gasf.}) + nH_2O(\text{fl.}) = Cl_2 . nH_2O(\text{fest}) + 76{\cdot}81 \text{ kj } (18{\cdot}35 \text{ Kal.}).$$

Diese Zahl soll nun zur Berechnung der genauen Zusammensetzung des Hydrats dienen. *Centnerszwer.*

Bücherschau.

Physikalisches Praktikum für Anfänger. Dargestellt in 25 Aufgaben von E. Pfeiffer. VIII + 150 S. Leipzig, B. G. Teubner 1903. Preis M. 3.60 geb.

In der Vorrede weist der Verfasser sachgemäss auf die steigende Notwendigkeit hin, den Schüler der exakten Wissenschaften zu eigener Betätigung anzuhalten, und betont, dass in dieser Beziehung Deutschland beginnt, den andern Kulturländern, insbesondere denen englischer Sprache gegenüber rückständig zu werden. Diesen Standpunkt wird man durchaus teilen; es ist in der Tat eine überaus wichtige Frage, wie man die persönliche Vertrautheit unserer Schüler mit den Erscheinungen möglichst steigern kann. Durch den überwuchernden Sprachunterricht, der im Gegensatz zu dem, was immer wieder behauptet wird, nur einen sehr geringfügigen Bildungswert besitzt, entsteht bei uns allerdings leider die andere Frage, wie man Zeit und Raum für einen solchen Unterricht in den normalen Schulen gewinnen kann. Die Antwort kann nicht anders lauten, als durch Einschränkung des Sprachunterrichts. Was ein Hotelkellner ohne systematischen Unterricht in wenigen Jahren erlernt, die freie Beherrschung einer oder auch mehrerer fremder Sprachen, erreichen unsere Schüler nach neunjähriger angestrengter Schulung bei weitem nicht: da muss also etwas Fundamentales nicht in Ordnung sein. So ist denn auch charakteristischer Weise das vorliegende Büchlein nicht aus dem Unterricht des Gymnasiums oder der Realschule entstanden, sondern aus dem der Münchener Industrieschule, die vermöge ihrer Richtung auf die Vorbildung zu praktischen Berufen den philologischen Schulbetrieb glücklicherweise nicht besitzt.

Was nun den Inhalt des Werkes anlangt, so erkennt man alsbald, dass es sich um eine stark persönlich gefärbte Wiedergabe der eigenen Unterrichtstätigkeit handelt. Der Verfasser hat sachgemäss seine eigenen Einrichtungen und Erfahrungen in Gestalt von 25 Übungsaufgaben zusammengestellt und somit zunächst seinen eigenen Schülern ein Hilfsmittel in die Hand gegeben, das diesen sowie dem Lehrer die Arbeit unzweifelhaft sehr erleichtert. In dieser Tatsache der erfahrungsmässigen Erprobung liegt aber auch die ganze Rechtfertigung für die Auswahl, Anordnung und Ausführungsweise der Aufgaben. Allgemeine oder systematische Gesichtspunkte sucht man vergebens, und die Durchsicht des Buches zeigt, dass sie anscheinend auch beim Verfasser nicht vorhanden sind. Mit Recht legt er ein grosses Gewicht auf die Ausführung messender Versuche; kein Gewicht aber wird auf die Genauigkeitsfrage gelegt, und so findet sich bereits in der ersten Aufgabe der methodische Fehler, dass die Ganghöhe und die Hebellänge des Libellenprüfers mit demselben absoluten Fehler gemessen werden sollen, während die eine Grösse die andere um das Vielfache übertrifft. So vermisst man überhaupt die einfachen Betrachtungen über relative Genauigkeit, deren Mangel sich auch bei ausgeführten und in den wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlichten Arbeiten noch immer so peinlich geltend macht.

Ein gleicher Einwand ist gegen die Auswahl und Reihenfolge der Übungen zu machen; letztere scheint ohne methodische Gesichtspunkte irgend einem Lehrbuche der Physik entnommen. Um messen zu lernen, soll der Schüler mit den einfachsten Mitteln, Massstab, Zirkel usw. anfangen, und es ist leicht, ihm hier bereits die systematische Steigerung der Genauigkeit durch Einschränkung

der Fehler und Verfeinerung der Einstellreaktion anschaulich zu machen. Dabei ergibt sich von selbst eine Schulung in der sachgemässen Fehlerrechnung.

So dankbar wir also den Versuch des Verfassers zu begrüssen haben, durch die Mitteilung seines praktisch durchgeführten Verfahrens Material zur Förderung der sehr wichtigen Frage der physikalischen Schülerübungen beschafft zu haben, so liegt es doch im Interesse der Sache selbst, auf die Punkte hinzuweisen, in denen eine Verbesserung nicht nur möglich, sondern auch notwendig ist.

W. O.

La Theorie Gyrostatique de la Lumière par H. Chipart. 192 S. Paris, Gauthier-Villars 1904.

Zum Ersatz der endgültig als ungenügend erkannten Theorie des Lichtes auf Grund einer Annahme eines mit Elastizität ausgestatteten Äthers hat Lord Kelvin im Jahre 1890 angenommen, dass die mechanischen Eigenschaften des Äthers, welche die Ausbildung der transversalen Wellen bedingen, auf gyrostatischer Starrheit beruhen, die von Rotationsbewegungen eines mit Masse begabten Mittels herrührt. In einem solchen Gebilde erfolgen die Verschiebungen ohne Arbeitsaufwand, die Drehungen bedingen dagegen einen solchen. Diesen Gedanken in strenger, analytisch-mechanischer und geometrischer Form durchzuführen, hat sich der Verfasser als Aufgabe gestellt, und er behandelt sie in den nachstehenden Kapiteln: 1. Symmetrie, Skalaren und Vektoren. Mechanik der stetigen Mittel. 2. Fortpflanzung in einem homogenen gyrostatischen Mittel (analytische Methode, geometrische Methode, drehende Eigenschaften von Lösungen, Aufschichtung hemiëdrischer Platten, Formeln für den Gangunterschied zweier elliptischer Schwingungen, die sich in einem mit Drehvermögen ausgestatteten Kristall fortpflanzen). 3. Reflexion und Refraktion an der Grenzfläche zweier gyrostatischer Mittel (Stetigkeitsgleichungen, Gesetze der uniradikalen Reflexion, Vergleich des Lichtstrahles und des konjugierten Strahles, Stetigkeit der Drucke, Energieaustausche, Strahlungsvektor; Ausdruck der lebendigen Kräfte, Hypothese von MacCullagh). 4. Untersuchung der allgemeinen Form des innern Potentials (dreifache Refraktion, drehende Polarisation, Transversalitätsbedingung. Elastische Mittel. Mittel mit Zentralkräften und additive Glieder für die drehende Polarisation; Diskussion der Lichttheorien, das innere Potential als Summe zweier Invarianten. Stetigkeit der Drucke, Stabilität des Gleichgewichts). 5. Der Begriff der invarianten Oberfläche in den physikalischen Erscheinungen. (Ausspruch des Prinzips, Untersuchung der Form U, U^n, Anwendung der Formel der Zerlegung von U, U^n; die Rekurrenzformeln der multilinearen Funktionen zurückgeführt auf eine arithmetische Identität. Anwendungen der Rekurrenzformeln: Anwendung der Zerlegung von U, U^n.

Der Berichterstatter verfügt nicht über die Fachkenntnisse, die zur Beurteilung der Ausführung dieses Programms erforderlich sind. Er gestattet sich daher nur die allgemeine Bemerkung, dass eine derartige Durchführung einer bestimmten Theorie in der vorliegenden ersichtlich sachgemässen und fruchtbaren Gestalt unter allen Umständen als eine wichtige Vorarbeit für das Endziel anzusehen ist, das man für die Theorie des Lichtes wie für die jeder andern Naturerscheinungen aufstellen muss: dass nämlich der Mannigfaltigkeitscharakter dieser Erscheinung in seinem Umfange und in seiner Art genau bezeichnet wird. Dies

ergibt sich im allgemeinen aus der Form der grundlegenden Differentialgleichungen, wenn für jede der in ihnen angegebenen Grössen der Charakter ihrer möglichen Veränderungen festgestellt wird. Es ist hernach eine verhältnismässig nebensächliche Aufgabe, nachzusehen, ob physikalische Grössen derartigen Charakters anderweit bekannt sind. Aus derartigen, meist halb unbewusst und daher oft oberflächlich geprüften Übereinstimmungen ergeben sich dann die verschiedenen physikalischen Theorien der betreffenden Erscheinungen, wie die elastische oder elektromagnetische Theorie des Lichtes. Erst wenn ausser der formalen Übereinstimmung der Variabilität auch noch numerische Übereinstimmung der massgebenden Konstanten erkannt wird, kann man ernstlich von einer physikalischen Theorie des betreffenden Gebietes sprechen, wie dies seinerzeit durch Newton und Laplace für den Schall erreicht worden war, und wie es jetzt durch Weber, Maxwell und Hertz für das Licht erreicht zu sein scheint. *W. O.*

Die Silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunktserniedrigung. I. Die Mineralbildung in Silikatschmelzlösungen von J. H. L. Vogt. V + 161 S. Christiania, J. Dybwad 1904. Preis: M. 5.—.

Das vorliegende starke Heft ist Nr. 8 der Videnskabs-Selskabets Skrifter von 1903 und ist auf Kosten des F. Nansens-Fonds herausgegeben. Es enthält eine Untersuchung der Erscheinungen, welche bei der Abkühlung von Silikatschmelzen auftreten, betrachtet unter den Gesichtspunkten der neuern allgemeinen Chemie. Der Verf. betont, dass er unabhängig von den Forschungen Lagorios und seiner Schüler, und zum Teil vor ihnen zu dem gleichen Ergebnis gelangt ist, dass die Produkte der Erstarrung einer Silikatschmelze in erster Linie durch ihre Zusammensetzung bestimmt sind, und dass Temperatur, Erstarrungsgeschwindigkeit und dergleichen nur eine sekundäre Rolle spielen. Die vorliegende Untersuchung bringt die einzelnen Belege hierfür, indem die bei systematischer Variation der Zusammensetzung der Schmelze auftretenden Erscheinungen geschildert werden. Der Verfasser schliesst nach einer Kritik der bisherigen Ansichten mit den Worten: „Die Zeit ist jetzt gekommen zum Verlassen der empirischen Regeln, welche bisher in grosser Ausdehnung die Petrographie beherrscht haben, und zum Studium der Kristallisationsverhältnisse in den Eruptivgesteinen auf Grundlage der physikalischen Chemie. Diese Wissenschaft wird unzweifelhaft im Laufe der nächstfolgenden Jahre oder Jahrzehnte neues Licht auf die Petrographie werfen."

Ein derartiges Zeugnis kann nur mit Genugtuung registriert werden. Dass die angegebene Auffassung richtig ist, lässt sich schon aus der Tatsache schliessen, dass die Silikatschmelzen Elektrolyte sind, dass somit das im flüssigen Zustande vorhandene Gleichgewicht sich in kürzester Zeit herstellt und nur von der Zusammensetzung, nicht aber von der Vorgeschichte abhängig ist. Noch nicht genügend klargestellt aber dürfte die Frage sein, ob das, was sich fest ausscheidet, immer dem endgültigen Gleichgewicht entspricht, oder ob nicht in weitern oder engern Grenzen metastabile Zwischenprodukte entstehen und durch Abkühlung fixiert werden. Wenn man überlegt, dass z. B. bei keimfreier Abkühlung aus übersättigten Glaubersalzlösungen oberhalb —10° nur das Heptahydrat erhalten werden kann, obwohl es weniger stabil und daher löslicher ist, als das Dekahydrat, so sieht man, welche Vorsicht bei der Beurteilung der Verhältnisse geboten ist.

W. O.

Die Malerfarben, Mal- und Bindemittel und ihre Verwendung in der Maltechnik. Zur Belehrung über die chemisch-technischen Grundlagen der Malerei für Kunstschulen, Kunst- und Dekorationsmaler von F. Linke. XII + 122 S. Stuttgart, P. Neff Verlag 1904. Preis M. 3.50.

Dies ist ein vortreffliches Hilfsmittel, um der kläglichen Unkenntnis der meisten Künstler in bezug auf die chemischen Grundlagen ihrer Technik abzuhelfen. Auf etwa 30 Seiten wird zunächst ein kurzer Abriss der Chemie gegeben, dem man alles Lob nachsagen kann. Der Verfasser hat mit ungewöhnlicher Geschicklichkeit verstanden, das Wesentliche der Wissenschaft hervorzuheben, ohne dem Leser durch entbehrliche Hypothesen und nicht zum unmittelbaren Zwecke gehörige Betrachtungen lästig und abschreckend zu werden. Die darnach folgende Beschreibung der gebräuchlichen Farbstoffe und ihrer Eigenschaften lässt überall den erfahrenen Kenner des Materials zutage treten. Das gleiche gilt von den Betrachtungen über Bindemittel, Malmittel und Malmethoden, die den Beschluss machen.

Der Tatsache gegenüber, dass in neuern, vielverbreiteten und nach anderer Richtung sehr lobenswerten Werken der chemische Teil der malerischen Technik sich entweder gar nicht oder in einer die elementaren Begriffe der Wissenschaft vernachlässigenden Weise erörtert finden, ist das Erscheinen eines Buches, das der Chemiker seinem künstlerischen Freunde gelegentlich mit der Überzeugung empfehlen kann, dass dieser wirklich Vernünftiges daraus lernt, mit besonderer Freude zu begrüssen. *W. O.*

Über Maltechnik. Ein Beitrag zur Beförderung rationeller Malverfahren. Auf Grund authentischen Aktenmaterials bearbeitet von A. W. Keim. XXII + 449 S. Leipzig, A. Förster 1903.

Der Titel des Buches ist ein wenig irreführend. Der Künstler oder Dilettant, der es mit der Hoffnung zur Hand nehmen würde, über die Einzelheiten der verschiedenen Malverfahren belehrt und mit nützlichen Anweisungen für die Ausübung der Technik versehen zu werden, würde sich enttäuscht finden. Es handelt sich vielmehr um die Darstellung der mannigfaltigen Schicksale, welche der Verfasser und die von ihm begründete Gesellschaft zur Förderung rationeller Malverfahren im Laufe der Zeit durchzumachen gehabt haben. Der Verfasser hat es sich zur Lebensaufgabe gestellt, die in der Industrie der anorganischen Farbstoffe eingerissene schlechte Gewohnheit der Fälschung und „Schönung“, insbesondere durch nicht lichtechte organische Farbstoffe, unter der nicht nur der Tüncher und Anstreicher, sondern auch der Künstler schwer zu leiden hat, zu bekämpfen, und gleichzeitig der Geheimniskrämerei mancher Fabriken von Künstlerfarben, die für ihre Produkte ohne Angabe der Bestandteile alle möglichen Tugenden und Vorzüge in Anspruch nehmen, zu Leibe zu gehen. Neben dieser negativen Arbeit geht eine positive, auf die Erforschung der den Malverfahren zugrunde liegenden chemischen Vorgänge gerichtete einher; insbesondere gilt es auch die Aufstellung einer Skala von „Normalfarben“, d. h. solcher, deren Unveränderlichkeit im Bilde gesichert erscheint.

Wie so häufig in ähnlichen Fällen, besteht ein lebhafter Kampf zwischen denen, die am Bestehen der alten Verhältnisse ein Interesse haben, und denen, welche die vorhandenen Übelstände unleidlich finden und sie abstellen wollen; dahinter befindet sich, wie immer, das grosse Heer der Trägen und Indifferenten,

welche die Dinge gehen und kommen lassen, wie es das Schicksal will. Wenn man auch den Bestrebungen des Verfassers, mit den unleugbar vorhandenen schweren Missständen aufzuräumen, alle Sympathie entgegenbringt, so kann man sich doch zuweilen des Eindrucks nicht erwehren, dass er durch massvolleres Vorgehen wahrscheinlich mehr erreicht und namentlich sich selbst eine Unsumme von nervöser Beanspruchung erspart haben würde. Anderseits gehört auf einen groben Klotz ein grober Keil, und um einen inveterierten Schlendrian zu beseitigen, kann man die Schaufel nicht mit Handschuhen anfassen. Wie dem auch sei; die Angelegenheit befindet sich seit der Übernahme des maltechnischen Laboratoriums durch den Bayerischen Staat und der Angliederung desselben an die Münchener Technische Hochschule in geregelten Verhältnissen, unter denen eine stetige und fruchtbare Entwicklung erhofft werden kann.

Für den Physikochemiker aber liegen in den vorhandenen Eigentümlichkeiten der verschiedenen malerischen Techniken höchst reizvolle Aufgaben vor, die er mit seinen Mitteln erheblich fördern kann. Ist doch erst die Auffassung der Rolle des Bleies und Mangans im Leinölfirnis als katalytischer Oxydationsbeschleuniger der Schlüssel für all die alten Rätsel vom verschiedenen Trocknen der Farben gewesen, wie auch auf gleichem Wege die Frage nach der Konservierung der Ölgemälde zu bearbeiten ist. Ähnliche Probleme finden sich auf Schritt und Tritt; in einem demnächst zu veröffentlichenden Buche hat der Berichterstatter einige von ihnen behandelt. Als Anregung für derartige Arbeiten hat auch das vorliegende Buch vermöge seiner reichlichen Auszüge aus den Verhandlungen der Gesellschaft zur Beförderung rationeller Malverfahren seinen Wert. *W. O.*

Travaux pratiques de chimie organique. Méthodes de préparation des substances organiques par F. Ullmann. VII + 192 S. Paris, Ch. Dunod 1904.

Von den meist in Deutschland üblichen Laboratoriumsbüchern für organische Präparate unterscheidet sich das vorliegende, in Genf erprobte und ausgearbeitete dadurch, dass es neben den Arbeitsvorschriften auch allgemeine Darlegungen zusammenfassenden und theoretischen Inhaltes bringt. Man kann gegen ein solches Verfahren einwenden, dass diese Darlegungen in den Vorlesungen und den Lehrbüchern gegeben werden und daher im Laboratoriumsbuch entbehrlich sind. Wenn der Berichterstatter aber seine eigenen Lehrerfahrungen in Betracht zieht, so wird er dem Einwande Gewicht zuschreiben müssen, dass der Schüler nur zu leicht verführt wird, jene fernliegenden theoretischen Betrachtungen bei der Ausführung seiner Präparate ausser Acht zu lassen. Handelt es sich beim Unterricht des Anfängers doch um einen beständigen Kampf gegen mechanische Ausführung vorhandener Vorschriften, und ebensowenig wie man ein Lehrbuch der chemischen Analyse einführen wird, das nur Ausführungsregeln ohne Theorie enthält, ebensowenig sollte man die präparative Arbeit ohne die zugehörigen theoretischen Betrachtungen dem Anfänger in die Hand geben. Tatsächlich sind ja auch in deutscher Sprache vortreffliche Werke vorhanden, in denen dieser Gesichtspunkt der massgebende ist. Der Vergleich mit dem vorliegenden Buche, das einen sehr vertrauenerweckenden Eindruck macht, wird in dieser Beziehung recht lehrreich sein. *W. O.*

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.



